日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

19. 2. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年 2月19日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-040642

[ST. 10/C]:

[JP2003-040642]

出 願 人
Applicant(s):

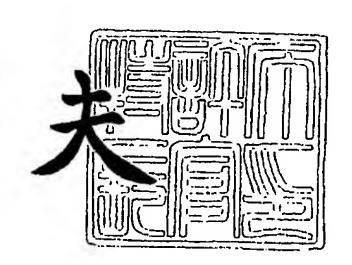
谷岡 明彦 独立行政法人理化学研究所 株式会社 フューエンス REC'D 13 APR 2004
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 3月25日





【書類名】

特許願

【整理番号】

PJ020850

【提出日】

平成15年 2月19日

【あて先】

特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】

B05B 5/00

【発明の名称】

固定化方法、固定化装置および微小構造体製造方法

【請求項の数】

19

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区石川町2-3-16-417

【氏名】

谷岡 明彦

【発明者】

【住所又は居所】

埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所内

【氏名】

山形 豊

【発明者】

【住所又は居所】

東京都渋谷区広尾1-11-5-1403 株式会社

フューエンス内

【氏名】

井上 浩三

【特許出願人】

【識別番号】

592256553

【氏名又は名称】

谷岡 明彦

【特許出願人】

【識別番号】

000006792

【氏名又は名称】

理化学研究所

【特許出願人】

【識別番号】

302064588

【氏名又は名称】

株式会社 フューエンス

【代理人】

【識別番号】 100072051

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 興作

【選任した代理人】

【識別番号】 100059258

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 暁秀

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074997

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書]

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0216261

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固定化方法、固定化装置および微小構造体製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1つの目的物質を含む溶液をキャピラリーに供給し、前記溶液に電圧を印加して静電噴霧するエレクトロスプレイステップと、

前記エレクトロスプレイステップで噴霧された溶液中の目的物質をその機能性および/または活性を保持したまま乾燥した状態で任意の形状の被塗物に静電気力で固定化して、ナノメートルオーダーの厚さの乾燥した微小構造体を形成する固定化ステップと、

を含む固定化方法。

【請求項2】 請求項1に記載の固定化方法において、

前記エレクトロスプレイステップの前に、前記溶液に含まれる目的物質の平均 粒径を調整するステップをも含む、

ことを特徴とする固定化方法。

【請求項3】 請求項1または2に記載の固定化方法において、

前記エレクトロスプレイステップの前に、前記溶液は所定の平均分子量の目的 物質を溶解または分散させて調製される、

ことを特徴とする固定化方法。

【請求項4】 請求項1~3のいずれか1項に記載の固定化方法において、 前記エレクトロスプレイステップは、

静電噴霧時間と前記微小構造体の厚さとの関係を示す検量線を前記溶液の種類別に予め設定し、使用する前記溶液の種類に合う前記検量線を使用して、所望の膜厚に応じて前記静電噴霧の時間を設定するステップをも含む、

ことを特徴とする固定化方法。

【請求項5】 請求項1~4のいずれか1項に記載の固定化方法において、

前記被塗物は、少なくとも微弱な導電性を持つ基板、フィルム、多角柱状部材、円柱状部材、微粒子、球状物質、または多孔質体のうちいずれか1つである、ことを特徴とする固定化方法。

【請求項6】 請求項1~4のいずれか1項に記載の固定化方法において、

前記被塗物は絶縁性であり、

前記固定化方法は、さらに、

イオン発生器を使用して発生させたイオン風を前記被塗物上の微小構造体へ供給 して除電するステップを含む、

ことを特徴とする固定化方法。

【請求項7】 請求項1~6のいずれか1項に記載の固定化方法において、

前記エレクトロスプレイステップは、繊維を形成するのに適した物質を前記目的物質として使用し、この目的物質を静電噴霧して繊維状微小構造体を形成させ

前記固定化するステップは、前記繊維状微小構造体を前記被塗物に固定化する

ことを特徴とする固定化方法。

【請求項8】 請求項7に記載の固定化方法において、

前記繊維を形成するのに適した物質は線状高分子である、

ことを特徴とする固定化方法。

【請求項9】 請求項7または8に記載の固定化方法において、

前記被塗物は多角柱状部材または円柱状部材であり、この被塗物を回転させることにより前記繊維状微小構造体を前記被塗物表面上に巻き取るステップをも含む、

ことを特徴とする固定化方法。

【請求項10】 請求項1~9のいずれか1項に記載の固定化方法において、 前記エレクトロスプレイステップは、

前記キャピラリーを走査するステップ、前記キャピラリーの角度を任意に変化させてスプレイ方向を変化させるステップ、または前記被塗物を走査するステップ のうち少なくとも1つのステップをも含む、

ことを特徴とする固定化方法。

【請求項11】 請求項1~10のいずか1項に記載の固定化方法において、

前記エレクトロスプレイステップは、前記キャピラリーを振動させるステップ をも含む、 ことを特徴とする固定化方法。

【請求項12】 請求項1~11のいずれか1項に記載の固定化方法において、前記エレクトロスプレイステップは、前記キャピラリーが複数設けられている場合には、各キャピラリーに供給される各々の電圧または電流を最適値に調節するステップをも含む、

ことを特徴とする固定化方法。

【請求項13】 請求項1~12のいずれか1項に記載の固定化方法において、 前記溶液に印加される電圧は間欠的に供給される、

ことを特徴とする固定化方法。

【請求項14】 請求項1~13のいずれか1項に記載の固定化方法において、前記溶液および/または静電噴霧された前記目的物質が接触する部分は前記溶液および/または前記目的物質に耐性を有する、

ことを特徴とする固定化方法。

【請求項15】 請求項1~14のいずれか1項に記載の固定化方法において、コリメータ電極、イオン流供給手段、または加圧空気供給手段の少なくとも1つを用いて、前記エレクトロスプレイステップで静電噴霧された前記目的物質を収束させるステップをも含む、

ことを特徴とする固定化方法。

【請求項16】 請求項1~15のいずれか1項に記載の固定化方法において、 少なくとも静電噴霧および固定化が行なわれる空間をケースで囲み、このケース内に不活性ガス、および/または、清浄な乾燥空気を供給するステップをも含む、

ことを特徴とする固定化方法。

【請求項17】 請求項16に記載の固定化方法において、

前記ケース内を減圧化、或いは、真空化するステップをも含む、

ことを特徴とする固定化方法。

【請求項18】 固定化装置であって、

少なくとも1つの目的物質を含む溶液をキャピラリーに供給し、前記溶液に電圧を印加して静電噴霧するエレクトロスプレイ手段と、

前記エレクトロスプレイ手段で噴霧された溶液中の目的物質がその機能性および/または活性を保持したまま乾燥した状態で静電気力で固定化される任意の形状の被塗物を支持する支持手段と、

前記キャピラリーを走査する手段、前記キャピラリーの角度を任意に変化させ てスプレイ方向を変化させる手段、または前記被塗物を走査する手段のうちの少 なくとも1つの手段と、

を具える固定化装置。

【請求項19】 ナノメートルオーダーの厚さの微小構造体を製造する方法であって、

繊維を形成するのに適した少なくとも1つの目的物質を含む溶液をキャピラリーに供給し、前記溶液に電圧を印加して静電噴霧するエレクトロスプレイステップと、

前記エレクトロスプレイステップで噴霧された溶液中の目的物質の機能性および/または活性を保持したまま乾燥した状態で任意の形状の被塗物に静電気力で固定化して、ナノメートルオーダーの厚さの繊維状の乾燥した微小構造体を形成する固定化ステップと、

を含む方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、エレクトロスプレイ手段を用いて、目的物質をその機能性および/または活性を保持したまま固定化する固定化装置および方法に関するものであり、特に、平坦な基板のみならず、微粒子、球状物質、フィルムなどの任意の形状の物体にナノメーターオーダーで目的物質を固定化する固定化装置、方法、およびナノメートルオーダーの微小構造体の製造方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

従来、種々の物質を固定化する技術として様々な薄膜製造技法が開発されてきた。例えば、従来技法のスピンコーティング法は、回転する基板に上から溶液を

滴下して、遠心力により溶液を伸展させ、揮発成分を蒸発させることより、均一な有機物あるいは無機物の薄膜を形成するものである。

また、従来技法のディップコーティング法は、目的物質を含むコーティング液に基板を浸して、その後、基板を上方に引き上げ基板に付着している液膜を乾燥させて薄膜を形成するものである。

上述したスピンコーティング法およびディップコーティング法は、乾燥時に加熱が必要であり、この乾燥過程の加熱で目的物質の機能性や活性が損なわれる場合が多い。また、生体高分子などの場合は、自然乾燥では乾燥に時間がかかり即座に活性を失ってしまうものも多い。また、溶媒に揮発性物質を用いれば加熱が原則的に不要になり、乾燥は速くなる場合もあるが、様々な目的物質の機能性や活性を損なわず、かつ、十分な揮発性を持つような性質の溶媒はほとんどなく、特に生体高分子に使用可能でこのような性質を持つ溶媒は存在しないものと考えられる。従って、これらの従来技法では、様々な目的物質の諸機能や活性を保持したまま固定化することはできない。さらに、これらの従来技法は、薄膜を形成させる部材としては、平坦な基板を使用することを前提としており、その他の形状の被塗物の表面に薄膜を形成させる目的には適さない。

[0003]

スポッティング、コーティング装置は、万年筆の針先のように微小なギャップによりその隙間に液体を保持できる金属製のチップあるいはコータにより液体を基板上に塗布し、その後乾燥して薄膜を形成する装置である。この装置も、同様の理由、即ち乾燥時間が長くかかるため、活性を損ない易い生体高分子などの薄膜形成は困難である。

[0004]

インクジェット法は、目的の機能性高分子などを溶かした溶媒を小さな液滴としてノズルより噴射し、これを基板に付着させて乾燥させることにより薄膜を形成する方法である。しかしながら、この方法も、前記と同様の理由、即ち乾燥時間が長くかかるため、活性を保持したままで機能性高分子等を固定化して薄膜を形成するのは困難である。

[0005]

或いは、高分子などの薄膜を形成する従来方法としては蒸着法(熱蒸着、レーザ蒸着、イオン化蒸着、電子ビームなど)があるが、この従来法は、加熱などの方法で目的高分子を蒸発させて基板上に堆積させるものである。

この蒸着法は、加熱などの方法で目的高分子を蒸発させて基板上に堆積させるものであるため、目的物質が熱分解する恐れがあり、特に反応性が高い高分子や生物学的活性を持つ生体高分子などは、蒸発過程においてその諸機能や生物学的活性が破壊されてしまう場合がほとんどである。従って、従来の蒸着法は、加熱などに強いごく僅かな種類の高分子、例えばPPS、PE、PVDFなどのエンジニアリングプラスチックしか目的物質として利用できない。従って、この従来技法では、様々な目的物質の諸機能や活性を保持したまま固定化することはできない。

[0006]

或いは、高分子などの薄膜を形成する従来方法としてはスパッタリング法があるが、この従来法は、目的物質(ターゲット)に加速されたイオン粒子を衝突させ、その衝突による運動エネルギーによってターゲット分子を弾き出し、基板上に付着させて成膜する方法である。

このスパッタリング法では、イオン粒子の衝突によってターゲット分子が弾き出されるときに、例えば目的物質(高分子)の主鎖が切断されラジカルが生成されたり、当該ラジカルが再重合したりするなど目的物質の性質に大きな変化を及ぼす場合が多い。また同様に、ターゲット分子が弾き出されるときに、目的物質の諸機能や生物学的活性が破壊されてしまう恐れもある。さらに、この方法では、高真空下でのプラズマあるいは高熱に曝されるため、目的物質の諸機能や生物学的活性が破壊されてしまうことが多い。従って、この従来技法では、様々な目的物質の機能や活性を保持したまま固定化することはできない。

[0007]

或いは、ブレード、引き上げ、加圧スプレイなど従来技術も存在するが、これらの方法は、成膜時に加熱などを必要とする、或いは、均一な薄膜を形成できない、さらにはナノメートルオーダーの薄膜形成ができないなどの問題がある。

さらに、従来技術としてCVD法(化学蒸着)があるが、これは、気相中(および堆積後)で何らかの化学反応をさせて目的物質を得る方法であるため、目的物

質を化学変化させずにそのまま固定化するような用途には使用できない。

[0008]

生体高分子(たんぱく質など)或いは機能性高分子を堆積・固定化し、かつ、その生物学的活性や機能性を保つためには、これらの物質が変性・変質を受けにくい条件で固定化して薄膜などを形成させる必要があるが、上述したように従来の方法や装置では困難であった。物質が変性・変質を受けにくい条件の1つは、生体高分子などを含んだ溶液を極めて高速に乾燥させることであるが、通常液体の蒸発速度は常温では限られており基板上への塗布等によって塗り広げられた液体が乾燥する速度は真空中といえども限界がある。乾燥速度を速める一つの方法は、目的の物質を含んだ溶液を加熱することであるが、ほとんどの生体高分子、機能性高分子は加熱により変性・変質してしまい、生物学的活性や機能性を損なうという問題がある。

その他に、生体高分子等を変性させることなく固体化する手法としては、凍結 乾燥法があるが、この手法によると凍結を行った状態で薄膜の形状を維持するこ とは困難であり、通常は粉体となってしまうという問題がある。

[0009]

そこで、生体高分子をその機能や活性を保持したまた固定化する技術としてエレクトロスプレイデポジション法(ESD法)が開発されている(例えば、特許文献1、2および非特許文献1を参照されたい。)。このESD法は、生体高分子などを含むサンプル溶液に高電圧を印加して静電噴霧(エレクトロスプレイ)を行い、静電噴霧された生体高分子をその機能や活性を保持したまたアースされた基板上に堆積させるというものである。

さらに、従来のESD法とは異なり、キャピラリーを使用せずに表面弾性波振動子上に試料溶液を供給し、その溶液を帯電させて素子表面上から霧化し、それを静電気力で基板に固定化する装置や方法(例えば特許文献 3 (未公開)を参照されたい。)が開発されている。

[0010]

【特許文献1】

国際公開第98/58745号パンフレット(6-7ページ、図1)

【特許文献2】

特開2001-281252号公報(段落0008-0010、図2)

【特許文献3】

特願2001-339593号明細書(段落0030、図1)

【非特許文献1】

アナリティカル・ケミストリ Vol.71 (1999 年、p1415 ~1420 及びp3110 ~3 117; モロゾフ他)

[0011]

【発明が解決しようとする課題】

上述したESD法および固定化方法を実現する従来装置は幾つか開発されているが、これら従来装置の基板(被塗物)としては、少なくとも微弱な導電性を持つ金属やガラス製の平板を使用する。例えば、上述した特許文献1 (PCT国際公開第98/58745号パンフレット)、特許文献2 (特開2001-281252号公報)、或いは非特許文献1 (アナリティカル・ケミストリ Vol.71)には、エレクトロスプレイ(静電噴霧)により核酸や蛋白質等の生体高分子の生物活性を保持したまま基板上にフィルム状やスポット状に固化する方法・装置が開示されている。このESD法は、少量の目的物質からでも薄膜を形成できるというメリットがある。この従来のESD法では、平坦な基板上の生体高分子を固定化してその機能や活性を保持した数ミクロンの厚さの生体高分子「薄膜」を作製することを主たる目的としていた。或いは、従来のESD法は、エレクトロスプレイのキャピラリーとターゲットとなる基板と間にマスク手段を介在させ、アレイ状に生体高分子のスポット、即ち、「マイクロアレイ (DNAチップ)」を平坦な基板上に作製することを目的としていた。

[0012]

しかしながら、このような従来のエレクトロスプレイ装置から作製される、生体高分子を固定化した薄膜やDNAチップではその用途が限られている。そこで、様々な目的物質を様々な形状で固定化する方法や装置、或いは、様々な形状の被塗物に様々な目的物質を乾燥した状態でナノメートルオーダーの所望の厚さで固定化する方法や装置の開発が望まれていた。

[0013]

【課題を解決するための手段】

従って、本発明の目的は、上述した問題を解決し、目的物質をその機能性および/または活性を保持したまま、ナノメートルオーダーの厚さで任意の形状の被塗物に乾燥した状態で固定化する固定化方法および装置を提供する。なお、ここで「固定化」とは、溶媒に分散および/または溶解した目的物質から、安定的な状態で、即ちその生物学的或いは機能的な活性を保持したまま、ほぼ乾燥状態で被塗物上に、例えば、薄膜、不織布状膜、または3次元微小構造体などを形成させることを意味する。

即ち、本発明の実施態様による固定化方法は、

少なくとも1つの目的物質を含む溶液をキャピラリーに供給し、前記溶液に電圧を印加して静電噴霧するエレクトロスプレイステップと、

前記エレクトロスプレイステップで噴霧された溶液中の目的物質をその機能性 および/または活性を保持したまま乾燥した状態で任意の形状の被塗物に静電気 力で固定化して、ナノメートルオーダーの厚さの乾燥した微小構造体を形成する 固定化ステップと、

を含むことを特徴とする。

本発明によれば、溶液中に分散、或いは溶解している様々な目的物質をその機能性および/または活性を保持したままほぼ乾燥した状態で任意の形状の被塗物に静電気力で固定化して、ナノメートルオーダーの厚さの乾燥した微小構造体を形成することが可能となる。

[0014]

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、

前記エレクトロスプレイステップの前に、前記溶液に含まれる目的物質の平均 粒径を調整するステップをも含む、

ことを特徴とする。

例えば、前記溶液を遠心分離器にかけて目的物質の平均粒径を調整する、または、前記溶液をフィルタ (例えば、ナノフィルタなど) に通して目的物質の平均 粒径を調整するなどによって、粗い粒子を除去し、平均粒径を小さくすることに よって、ナノメートルオーダーの薄膜を形成させやすくなる。さらに、粗い粒子の除去、および不純物(ゴミ)の除去、また平均粒径の減少はキャピラリーのノズルの詰まりを無くし、さらに、より細いノズル口径のキャピラリーを使用可能にし、より薄く微細な構造を持つ薄膜などを形成することを可能にする。

[0015]

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、

前記エレクトロスプレイステップの前に、前記溶液は、所定の平均分子量の目的物質(溶質)を溶解または分散させて調製される、 ことを特徴とする、

本発明によれば、目的物質の性質、または、所望の前記ナノメートルオーダーの厚さに応じて、使用する目的物質の平均分子量を調製することによって、所望の膜厚、および、所望の微小構造を持つ構造体を形成することができる。

[0016]

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、

前記エレクトロスプレイステップは、

静電噴霧時間と前記微小構造体の厚さとの関係を示す検量線を前記溶液の種類別に予め設定し、使用する前記溶液の種類に合う前記検量線を使用して、所望の膜厚に応じて前記静電噴霧の時間を設定するステップをも含む、ことを特徴とする。

さらに詳細に、前記溶液の濃度と前記微小構造体の厚さとの関係を示す検量線、前記溶液に含まれる前記目的物質の平均分子量と前記微小構造体の厚さとの関係を示す検量線、および、前記溶液に含まれる目的物質の平均粒径と前記微小構造体の厚さとの関係を示す検量線のうちの少なくとも1つを前記溶液の種類別に予め設定し、使用する前記溶液の種類に合う前記検量線を使用して、所望の膜厚に応じて前記静電噴霧の時間を設定するステップとすることも好適である。

或いは、前記エレクトロスプレイステップは、

前記溶液の濃度と前記繊維状微小構造体を構成する繊維の直径との関係を示す検 量線を前記溶液の種類別に予め設定し、使用する前記溶液の種類に合う前記検量 線を使用して、前記繊維の所望の直径に応じて、前記溶液の濃度を設定するステ ップとすることも好適である。即ち、前記繊維状微小構造体を構成する繊維の所望の直径に応じて前記溶液の濃度を設定することが好適である。

これらの本発明によれば、一旦、各種の検量線さえ作製すれば、簡易かつ簡便に再現性良く所望の膜厚および所望の微小構造を持つ薄膜(3次元微小構造体)、或いは、所望の直径の繊維からなら薄膜(3次元微小構造体)を作製することが可能になる。例えば、これら種々の検量線データを記憶装置に格納しておき、溶液情報(目的物質名、溶液濃度、所望の微小構造体の厚さ、所望の直径など)に応じて、適合する検量線データを参照することによって、スプレー時間や溶液濃度などを自動的に調整することによって、アプレー時間や溶液濃度などを自動的に調整することによって、所望の膜厚や所望の直径の目的物質を固定化することが可能となる。

[0017]

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、

前記被塗物は、少なくとも微弱な導電性を持つ基板、フィルム、多角柱状部材 、円柱状部材、微粒子、球状物質、または多孔質体、のうちいずれか1つである

ことを特徴とする。

本発明によれば、様々な形状の被塗物に目的物質を固定化することが可能となる。このように多種多様な被塗物に目的物質を固定化できれば、様々な用途に固定化した目的物質を利用することが可能になる。例えば、微粒子、球状物質、または多孔質体の表面上にある薬効を持つ生体高分子などをその機能性および/または活性を保持したまま固定化できれば、この生体高分子などを被覆した微粒子などを薬剤として利用したDDS(ドラッグデリバリシステム)に応用することが期待される。

[0018]

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、

前記被塗物は絶縁性であり、

前記固定化方法は、さらに、

イオン発生器を使用して発生させたイオン風を前記被塗物上の微小構造体へ供給

して除電するステップを含む、

ことを特徴とする。

被塗物が絶縁性である場合は、固定化された微小構造体が持つ電荷が保持されたままとなり、新たにスプレーされた目的物質が静電的に反発し継続的に固定化させることが困難となるが、本発明によれば、イオン風によって被塗物上の帯電した微小構造体の帯電を除去することができるようになり、絶縁性の物質の被塗物にも安定的に目的物質の固定化が可能となる。

[0019]

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、

前記エレクトロスプレイステップは、繊維を形成するのに適した物質を前記目的物質として使用し、この目的物質を静電噴霧して繊維状微小構造体を形成させ

前記固定化するステップは、前記繊維状微小構造体を前記被塗物に固定化する

ことを特徴とする。

好適には、前記繊維を形成するのに適した物質を線状高分子とする。

本発明によれば、ナノメートルオーダーの直径の繊維状微細構造体からなる、ナノメートルオーダーの膜厚の3次元メッシュ構造体(多孔質体)や不織布状構造体を形成することができる。このようなメッシュ構造体や不織布状構造体は、表面積が非常に大きく多孔質の連通構造であるため、触媒、センサーチップ、再生医療用培地、バイオフィルター、発色ファブリックなど様々な用途へ利用することが可能である。

[0020]

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、

前記被塗物は多角柱状部材または円柱状部材であり、この被塗物を回転させることにより前記繊維状微小構造体を前記被塗物表面上に巻き取るステップをも含む、

ことを特徴とする。

本発明によれば、広い面積に、および、部材のほぼ全体に効率良くかつ均一な

膜厚でメッシュ構造体や不織布状構造体を作製することができる。

[0021]

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、

前記エレクトロスプレイステップは、

前記キャピラリーを走査するステップ、または、前記キャピラリーの角度を任意 に変化させてスプレイ方向を変化させるステップ、前記被塗物を走査するステップのうち少なくとも1つのステップをも含む、

ことを特徴とする。

本発明によれば、キャピラリーまたは被塗物の走査やキャピラリーの角度の変化(即ちキャピラリー或いはキャピラリーを支持する部材の首振り)によって、より均一に溶液を静電噴霧して、より広い面積の被塗物に均一に目的物質を堆積させることができる。

[0022]

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、

前記エレクトロスプレイステップは、前記キャピラリーを振動させるステップ をも含む、

ことを特徴とする。

本発明によれば、振動によって静電噴霧が促進され短時間で所望の膜厚の薄膜を得ることができる。また、目的物質が繊維を形成するのに適している場合は、この振動によって、繊維状構造体が延伸され、より細長い繊維状構造体を形成することが可能となる。

換言すれば、本発明によれば、繊維を形成するのに適した物質をスプレイし集めて巻き取ることによりナノサイズの直径を持つステープルファイバー(一本の長繊維)または短繊維によりをかけることによりできあがるナノメートルサイズの繊維直径を有する紡績糸を作ることができる。即ち、本発明は、ナノメートルサイズの繊維直径を有する繊維の紡績方法として利用可能である。

[0023]

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、

前記エレクトロスプレイステップは、前記キャピラリーが複数設けられている

場合には、各キャピラリーに供給される各々の電圧または電流を最適値に調節するステップをも含む、

ことを特徴とする。

本発明によれば、複数のキャピラリーに供給される電圧を個別に制御することができるため、全てのキャピラリーで安定的に静電噴霧を行うことが可能となる。

[0024]

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、

前記溶液および/または静電噴霧された前記目的物質が接触する部分は前記溶液および/または前記目的物質に耐性を有する、

ことを特徴とする。

本発明によれば、腐食性を持つ溶媒や溶質などから目的物質を固定化することが可能である。

[0025]

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、

コリメータ電極、イオン流供給手段、または加圧空気供給手段の少なくとも1つを用いて、前記エレクトロスプレイステップで静電噴霧された前記目的物質を収束させるステップをも含む、

ことを特徴とする。

本発明によれば、ターゲットの被塗物への向かって飛ぶ目的物質を効率良く収 束させることができる。

[0026]

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、

少なくとも静電噴霧および固定化が行なわれる空間をケースで囲み、このケース内に不活性ガス、および/または、清浄な乾燥空気を供給するステップをも含む、

ことを特徴とする。

本発明によれば、不活性ガスが目的物質の活性や機能性が損なわれるのを防止し、清浄な乾燥空気が溶媒の急速な蒸発を促して、目的物質をほぼ乾燥した状態

で被塗物へ固定することができ、結果的に目的物質の活性や機能性が損なわれるのを防止することができる。

[0027]

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、

前記ケース内を減圧化、或いは、真空化するステップをも含む、

ことを特徴とする。

本発明によれば、減圧によって静電噴霧された目的物質の液滴の移動度が高まり、静電噴霧が効率良く実施できる。

[0028]

本発明を上述したように方法の形態で説明してきたが、本発明は、これら方法に相当する装置、製造方法の実施態様としても実現可能である。

例えば、本発明による固定化装置は、

少なくとも1つの目的物質を含む溶液をキャピラリーに供給し、前記溶液に電圧を印加して静電噴霧するエレクトロスプレイ手段と、

前記エレクトロスプレイ手段で噴霧された溶液中の目的物質がその機能性および/または活性を保持したままほぼ乾燥した状態で静電気力で固定化される任意の形状の被塗物を支持する支持手段と、

前記キャピラリーを走査する手段、前記キャピラリーの角度を任意に変化させ てスプレイ方向を変化させる手段、または前記被塗物を走査する手段のうちの少 なくとも1つの手段と、

を具えることを特徴とする。

本固定化装置は、前記被塗物を多角柱状部材または円柱状部材とし、この被塗物を回転させることにより前記繊維状微小構造体を前記被塗物表面上に巻き取る手段を具えることもできる。

[0029]

さらに、例えば、本発明によるナノメートルオーダーの厚さの微小構造体を製造する方法は、

繊維を形成するのに適した少なくとも1つの目的物質を含む溶液をキャピラリーに供給し、前記溶液に電圧を印加して静電噴霧するエレクトロスプレイステッ

プと、

前記エレクトロスプレイステップで噴霧された溶液中の目的物質の機能性および/または活性を保持したままほぼ乾燥した状態で任意の形状の被塗物に静電気力で固定化して、ナノメートルオーダーの厚さの繊維状の微小構造体を形成する固定化ステップと、

を具えることを特徴とする。

[0030]

【発明の実施の形態】

図1は、本発明による固定化方法で使用するシングルキャピラリーの固定化装 置の基本的な構成を示す構成図である。図に示すように、本固定化装置100は 、キャピラリー102、ガードリング104、シールド106、乾燥空気流入口 108、ケース110、導電性サブストレート(被塗物)120、およびXYステ ージ130を具える。キャピラリー102は電極(図示しない)を具えており、 この電極を使用してキャピラリー102内に供給された目的物質を含む溶液に所 定の高電圧を印加する。溶液が、微小な液滴となってキャピラリー102先端部 から導電性サブストレート120へ向かって静電噴霧される。ガードリング10 4にはコリーメーティング電圧が供給され、これによって静電噴霧された微小液 滴が効率良く中央付近に集められ、微小液滴は飛行中に乾燥されながら、アース された導電性サブストレート120へ向かう。そして、微小液滴は、目的物質の 機能性および/または活性を保持してほぼ乾燥した状態、かつ、ナノメートルオ ーダーの厚さで導電性サブストレート120表面に固定化される。乾燥空気流入 口108から清浄な乾燥空気をケース110に供給して、目的物質を急速に乾燥 させる。XYステージによって導電性サブストレート120を任意に走査(移動) して、目的物質を均一な厚さで固定化し、さらには広い面積の基板上に目的物質 を均一に固定化することができる。

[0031]

図示はしていないが、キャピラリーと基板との間にマスクを設けることも可能 である。また、被塗物となる基板に絶縁性物質を使用する場合は、基板をアース (即ち除電) することができない。そこで、本固定化装置に、イオン発生器 (図

示せず)設け、これによって発生させたイオン風を絶縁性の前記被塗物上の微小 構造体へ吹き付けて除電することが好適である。静電噴霧を行う際には、帯電し たパーティクルあるいはナノファイバー(目的物質)が静電気力により基板に吸 引されて付着する必要がある。このため堆積物が持つ電荷を逃がす電気伝導性が 無い物体へ静電噴霧を行うと、基板が帯電し、新たにスプレイされたナノファイ バー等を反発するため継続的に堆積させることは困難である。これを解決するた めには、基板の帯電を何らかの方法で取り除く必要がある。ひとつの方法は、コ ロナ放電等を用いるイオン発生器により発生したイオン風を利用して除電を行う 方法が可能である。これは、コロナ放電などの大気中でのガス放電現象等に伴い 発生する正負双方のイオンを基板付近に送ることで帯電と反対の電荷をもつイオ ンのみが基板に付着し電荷を中和する。これにより継続的に静電噴霧を行うこと が可能となる。また、放電部位近傍に中和電極等を設けて、正あるいは負のイオ ンのみを風として送ることにより積極的に除電することができる。さらに、この ような正あるいは負のいずれか一方のイオンを利用して静電噴霧されたナノファ イバーと反対の電位に帯電させることにより積極的に捕集効率を高めることも可 能である。イオン風を送る方法は、ESDと同時に送る方法と、ESDによるスプレイ とイオン風を交互に送る方法の2通りが考えられる。後者の場合、微細なパーテ イクルである静電噴霧された目的物質が風に影響されにくくなるためより安定し てスプレイが可能になると考えられる。

[0032]

図2は、本発明による固定化方法で使用するシングルキャピラリーの固定化装置の変形例を示す構成図である。図に示すように、本固定化装置200は、キャピラリー202、加速・収束電極204a,204b,204c、導電性・多孔質コリメータ205、導電性円柱(被塗物)220を具える。静電噴霧された目的物質を含む液滴は、加速・収束電極204a,204b,204cによって加速或いは収束させられる。その後、アースされた導電性円柱220によって形成される電界に引かれて導電性円柱220へと移動する。コリメータ205は接地電圧よりも僅かに高い電圧が印加されていて、静電噴霧された液滴(目的物質)を電気的に吸引することができるが、その表面には加圧空気の流れがあり、目的

物質はコリメータ表面には着地せずに収束される。即ち、このコリメータ 205は、図に示すように連通孔があり、その連通孔を通じて外側から内側に加圧空気が供給されているため、目的物質はコリメータ表面には着地せずに中央に収束される。

[0033]

そして、最終的に目的物質は接地されている導電性円柱220へ到達し固定化される。この導電性円柱220は適切な速度で回転しており、収束された目的物質が、機能や活性を保持したまたほぼ乾燥した状態で均一にその表面に固定化される。

さらに、目的物質として繊維を形成するのに適した物質(例えば線状高分子など)を使用すれば、本固定化装置は目的物質をその活性や機能性を保持したままナノファイバーの繊維として巻き取る装置として使用することができる。

[0034]

図3は、本発明による固定化方法で使用するシングルキャピラリーの固定化装置のさらなる変形例を示す構成図である。図に示すように、本固定化装置300は、キャピラリー302、圧電アクチュエータ303、コリメータ電極305、およびサプストレート320を具える。静電噴霧中、ノズルとなるキャピラリー302は、加振手段としての圧電アクチュエータ303に接続され、これによってキャピラリーは水平方向に加振される。図中に拡大して示したように、キャピラリー先端部に形成されたテイラーコーン(TaylorCone)から飛び出す目的物質が、この振動によって引き伸ばされる。即ち、この振動によって、目的物質を繊維状に引き伸ばして静電噴霧することができ、結果的により細い直径の繊維状物質として目的物質を固定化することが可能となる。さらには、より薄い膜厚の不織布状薄膜を形成することが可能となる。即ち、目的物質を繊維状に引き伸ばすことによって、目的物質をナノメートルオーダーの厚さで、または、その薄膜を形成する繊維状物質をナノメートルオーダーの直径で固定化することが可能となる。

[0035]

図4Aは、本発明による固定化方法で使用されるマルチノズルタイプのキャピ

ラリーを示す概観図であり、図4Bは、マルチノズルタイプのキャピラリーの断面図である。このようなマルチノズルを使用すると、静電噴霧の効率を向上させることができる。図に示すように、マルチノズルとはおよそ100μm以下の直径のキャピラリーを多数個ひとつの基板上に形成したもので、シリコンマイクロマシニング技術、厚膜フォトレジスト技術、あるいは超精密機械加工法などによって形成が可能である。これらのノズルすべてにサンプル溶液を供給し高電圧をかけることで同時に静電噴霧を行い、大量の微小液滴を噴霧して効率良く目的物質を固定化することが可能となる。

[0036]

図5は、マルチプルキャピラリーに設けた電極への印加電圧を生成する電子回路の構成図である。マルチプルキャピラリーは、ノズルに設けた電極すべてを導通させ、同電位とする方法もあるが、キャピラリーのわずかな大きさの違いにより電界集中の強度が変化する可能性もあり、すべてのノズルから同時に安定的にスプレイを行うことは難しい可能性がある。そのため、各ノズルを個別に絶縁し、それぞれに電流制御回路(定電流回路)を取り付けることによりすべてのノズルで一定量の電流によりスプレイが安定的に行われるようにすることができる。この場合、印加電圧供給線に、図のようにキャパシタを介して高周波電源を接続することで間欠的に電圧を供給して間欠スプレイを発生させ、多数個のノズルで安定的にスプレイを維持することも可能である。これにより、大量の微小液滴を静電噴霧して、目的物質を高速かつ安定的に固定化することが可能になる。

[0037]

図6は、本発明による固定化装置を使用して球状の微粒子(被塗物)表面に目的物質を固定化する様子を示す模式図である。図に示すように、静電噴霧された目的物質600は、支持体610で支持された微粒子620の表面に固定化され、ナノメートルオーダーの厚さの被覆630が形成される。

[0038]

図7は、本発明による固定化方法で使用するシングルキャピラリーの固定化装置のさらなる変形例を示す構成図である。図に示すように、固定化装置700では、グラウンドされた導電性電極710上に非導電性基板720が置かれる。こ

の導電性電極710は、スプレーに必要な高電界を発生させるために必要である。非導電性基板720 (サブストレート) の側方あるいは上方よりイオン風を吹き付け、ESDによるチャージアップを解消する (除電)、あるいは事前に逆方向の電荷に帯電させる。

図に示すように、イオン発生器740は、チャージワイヤ742(およそ10 0 μ m以下の細いワイヤー)や先端のとがった電極からコロナ放電等によりイオンを発生させこれを送風機746からの風にのせ、メッシュ状の対向電極748 を通して噴出すことにより行う。除電あるいは帯電のためのイオン風等の供給は、エレクトロスプレーと同時に行っても良いし、スプレーされたパーティクルの移動を妨げないためには、スプレーとイオン風等を交互に発生させても良い。

[0039]

図8は、図7に示した固定化装置の変形例を示す構成図である。図に示すように、固定化装置800では、グラウンドされた導電性電極810上で非導電性基板(絶縁性素材)820を一定の速度或いは断続的に移動する。例えば、帯状或いはシート状の非導電性基板820を移動させるために、図に示すような絶縁性素材巻取り装置822を設けそれを回転させる。また、図8の固定化装置800は、図7と同様に、イオン発生器840を含み、このイオン発生器840は、チャージワイヤ842、送風機846、対向電極(メッシュ)848などを含む。このように、サンプルを連続的に固定化する場合は、非導電性素材を搬送する機構の上流に、イオン発生器などの除電/帯電装置を設け、そしてエレクトロスプレイさせる部分を下流に設ける。これによって、サンプルの連続的な固定化が可能となる。

[0040]

図9は、本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール (PEG) の薄膜を高 分解能の原子間力顕微鏡 (AFM) で測定したAFM 像である。 薄膜の作製条件は、目的物質としてPEG (ポリチレングリコール)、平均分子量は500K (50万)、濃度は2.5g/L、キャピラリー内に電極への印加電圧は4000V、静電噴霧および固定化が行われる空間 (ケース内)の湿度は20%、基板とキャピラリーとの間の距離は5cm、静電噴霧時間は30秒である

。 図に示すように、約20nm~80nmの膜厚で目的物質の薄膜が形成されていることが観察できる。

[0041]

図10~図13は、本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真(倍率:1万倍) である。薄膜の作製条件は、 静電噴霧時間については、図10が10分、図11が30分、図12が60分、図13が120分である。その他の条件は、全て同じであり、目的物質としてインベルターゼ(シグマ社製Baker's yeast由来)、濃度は $0.5\,\mathrm{g/L}$ 、キャピラリー内の電極への印加電圧は約 $2000~3000\,\mathrm{V}$ 、静電噴霧および固定化が行われる空間(ケース内)の湿度は $20\,\mathrm{Myr}$ 、基板とキャピラリーとの間の距離は約 $5\,\mathrm{cm}$ である。図に示すように、静電噴霧時間が長くになるほど凹凸のサイズが大きくなることが観察できる。また、凹凸からなる微小構造体(薄膜)を構成する「粒子」のサイズは図 $10~13\,\mathrm{em}$ 0であることも観察できる。

[0042]

図14~図17は、本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真(倍率:1万倍)である。薄膜の作製条件は、試料(目的物質)濃度については、図14が0.5g/L、図15が1.25g/L、図16が2.5g/L、図17が5.0g/Lである。また、静電噴霧時間は10分であり、その他の条件は、図10~図13と同じである。図に示すように、試料濃度が濃くなるほど凹凸のサイズが大きくなることが観察できる。また、凹凸からなる微小構造体(薄膜)を構成する「粒子」のサイズは図14~17を通じてほぼ同じであることも観察できる。従って、静電噴霧時間と試料濃度とは、薄膜の形成状況に同様の影響を与えることがわかる。

[0043]

図18は、本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真(倍率:4万倍) である。薄膜の作製条件は、目的物質としてインベルターゼ(シグマ社製Baker's yeast由来)、濃度は2.5 g/L、キャピラリー内に電極への印加電圧は約2000~3000V、静電噴霧および固定

化が行われる空間(ケース内)の湿度は20%以下、基板とキャピラリーとの間の距離は約5cm、静電噴霧時間は10分である。図に示すように、この薄膜は、約数10m~100nmの球状の粒子から構成されていることが観察できる。

[0044]

図19は、本発明による固定化方法で基板上に作製したラクトアルブミン(α -Lactalbumin)の薄膜の電子顕微鏡写真(倍率:4万倍) である。薄膜の作製条件は、目的物質としてラクトアルブミン(シグマ社製Bovine milk由来)、その他の条件は図18と同様である。図に示すように、この薄膜は、3次元の網目状微小構造であることが観察できる。

[0045]

図20は、本発明による固定化方法で基板上に作製したポリアクリル酸 (PAA、平均分子量25万) の薄膜の電子顕微鏡写真 (倍率:4万倍) である。薄膜の作製条件は、目的物質以外はは図18と同様である。図に示すように、この薄膜は、約百数10m~数100nmの楕円状の粒子およびその粒子の両端が他の粒子と網目状に繊維状の紐で連結された3次元の網目状微小構造であることが観察できる。

[0046]

図21は、本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール(PEG、平均分子量50万)の薄膜の電子顕微鏡写真(倍率:4万倍) である。薄膜の作製条件は、目的物質以外は図18と同様である。図に示すように、この薄膜は、約百数十nm~数百nmの球状の粒子およびその粒子が他の粒子と網目状に繊維状の紐で連結された3次元の網目状微小構造であることが観察できる。図20と図21とを比較すると、PAAよりもPEGの方が網目構造の密度が高く、1つの粒子に多くの繊維状の紐が連結されていることが観察できる。

[0047]

図22~図24は、本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール (PEG、平均分子量4千~50万) の薄膜の電子顕微鏡写真 (倍率:1万倍) である。薄膜の作製条件は、 図22は平均分子量4千、図23は平均分子量2万、図24は平均分子量50万である。その他の薄膜の作製条件は図18と

同様である。

これらの図に示すように、これらの薄膜は、約数nm~数百 n mの球状の粒子およびその粒子が他の粒子と網目状に連結された 3 次元の網目状微小構造であることが観察できる。これらの図を比較すると、平均分子量の大きいものほど、球状粒子及びそれを結ぶ繊維状の紐からなる 3 次元網目構造がはっきり観察できる。但し、分子量が4千の場合(図 2 2)は、倍率の問題で粒子/繊維構造が明瞭には観察できなかった。

[0048]

図25~図27は、本発明による固定化方法で基板上に作製したポリアクリル酸 (PAA、平均分子量4千~25万) の薄膜の電子顕微鏡写真 (倍率:1万倍) である。薄膜の作製条件は、 図25は平均分子量4千、図26は平均分子量2万5千、図27は平均分子量25万である。その他の薄膜の作製条件は図18と同様である。

これらの図に示すように、これらの薄膜は、約数nm~数百 n mの球状の粒子およびその粒子が他の粒子と網目状に連結された 3 次元の網目状微小構造であることが観察できる。これらの図を比較すると、平均分子量の大きいものほど、球状粒子及びそれを結ぶ繊維状の紐からなる 3 次元網目構造がはっきり観察できる。但し、分子量が4千の場合(図 2 5)は、倍率の問題で粒子/繊維構造が明瞭には観察できなかった。

[0049]

図28~図30は、本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール (PEG、平均分子量50万)の薄膜の電子顕微鏡写真(倍率:1万倍)である。薄膜の作製条件は、 静電噴霧時間について、図28は5分、図27は10分、図30が30分である。その他の薄膜の作製条件は図18と同様である。

図29及び図30に示すように、これらの薄膜は、約数重~数百nmの球状の粒子およびその粒子が他の粒子と繊維状の紐で網目状に連結された3次元の網目状微小構造であることが観察できる。静電噴霧時間が5分間(図28)では、基板表面上に粒子がスポット状に単独で存在しており、粒子同士を連結する繊維状の紐はまだ観察できない。

[0050]

図31は、本発明による固定化方法で基板上に作製したポリアクリル酸 (PAA、平均分子量25万) の薄膜の電子顕微鏡写真(倍率:4万倍) である。

図32は、本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール (PEG、平均分子量50万) の薄膜の電子顕微鏡写真(倍率:4万倍) である。

図中の白抜きの矢印で指し示した部分が繊維状構造である。高倍率にすると熱で薄膜表面が損傷を受けてしまうため写真が若干不鮮明になっているが、実際には繊維状構造がはっきりと観察できるはずである。図に示すように、約数百nmの粒子、およびこの粒子同士を繋ぐ約数nm~十数nmの繊維が観察できる。

なお、作製した薄膜を構成する生体高分子などの生物的活性や機能性などはも ちろん保持されている。

[0051]

図33、図34、および図35は、本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール(PEG)の薄膜の電子顕微鏡写真である。図に示すように、分子量3万(図31)では薄膜は粒子状物質から構成され、溶液の濃度を変更しても繊維状にはならない。本固定化方法では、図34に示すように、溶液中のPEGの分子量が約50万、濃度1g/Lでは繊維状の構造体が形成され、さらに、図35に示すように溶液濃度が高い20g/Lでは構造体の繊維直径がさらに太くなる。実験によって、PEGの場合は分子量が5万を超えると繊維状の構造体になることが判明した。また、溶液の濃度を薄くすれば、より細い繊維直径を得られるごとも判明した。

[0052]

図36は、PEG の分子量50 万における溶液濃度と、当該溶液を本発明の方法で固定化した繊維(目的物質)の直径との関係を示す検量線のグラフである。図に示すような検量線を溶液の種類別に作成しておけば、この検量線を利用して溶液濃度を調整することによって、作製される構造体の繊維直径を所望の太さに容易に調整することが可能である。特に、溶液の濃度を薄く設定することによって、数nm~数百nmの直径の繊維からなる微小構造体(薄膜)を安定的に作製することができる。例えば、PEG を用いて数nmの繊維直径を所望する場合は溶液

濃度を約0.1g/Lに設定し、数10nmの繊維直径を所望する場合は溶液濃度を約1.0g/Lに設定すれば、所望の繊維直径の繊維から構成される微小構造体を作製可能である。本実施例では、一例として分子量50万のPEGの検量線を示したが、その他の分子量或いはその他の種々の目的物質についても検量線を用意すれば、所望の繊維直径の繊維からなる微小構造体を容易に安定的に作製し得る。

[0053]

本発明による固定化方法、装置、作製方法で作成した微小構造体は、上述したようにナノメートルオーダーの粒子や繊維状の紐からなる3次元の網目構造を持つ多孔質体である。従って、目的物質の生物学的活性や機能を保持した多孔体として各種フィルタ、および、多孔体の非常に大きい表面積を利用した触媒など様々な用途への応用が期待できる。

[0054]

本明細書では、様々な実施態様で本発明の原理を説明してきたが、これら実施態様における装置、方法、製造方法には、幾多の修正や変更を施すことができることに留意されたい。

例えば、上述した実施例では、目的物質の蛋白質としてインベルターゼおよびラクトアルブミンを用い、繊維を形成するのに適した線状高分子としては、PEGおよびPAAを用いて微小構造体(薄膜)を形成したが、本発明はこれら以外の様々な目的物質を固定化して微小構造体を作製することが可能である。

例えば、目的物質として、低分子有機肛用化合物(キノリノールを配位子としたアルミニウム錯体等)、或いは高分子有機肛用化合物(ポリビニルカルバゾール等)を用いることも可能であり、これら有機EL用化合物の機能的な活性(電界発光特性)を保持した状態で所望の膜厚で固定化することが可能である。また、本発明では、このようなEL用の低分子や高分子の均一な分布を図れるため、均一な性質を持つ膜を作製することができ、さらに、光の散乱を防止し、作製した膜の発光量を増加させることが可能となる。

[0055]

例えば、具体的な目的物質としては、シクロペンタジエン誘導体、テトラフェ

ニルブタジエン、オキサジアゾール誘導(EM2)体、ピラゾキノリン誘導体(PZ10)、ジスチリルアリレーン誘導体(DPVBi)、トリフェニルジアミン(TPD)、ペリノン誘導体(P1)、オリゴチオフェン誘導体(BMA-3T)、ペリレン誘導体(tBu-PTC)、Alq3、Znq2、Beq2、Zn(ODZ)2、Al(ODZ)3、等の低分子化合物を用いることができる。さらに、目的物物質としては、PPVやCN-PPV等のポリパラフェニレンビニレン誘導体、PATやPCHMT等のポリチオフェン誘導体、PPPやFP-PP等のポリパラフエニレン誘導体、PMPSやPPS等のポリシラン誘導体、PAPAやPDPA等のポリアセチレン誘導体、その他PVKやPPD等の各種誘導体である高分子化合物も使用することができる。これらの目的物質を薄膜として固定化すれば、有機比素子として利用することが可能である。

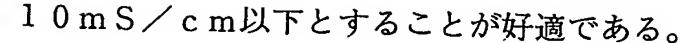
さらに、例えば、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル系フェニルシクロヘキサン系化合物、フェニルピリミジン系化合物、4-[4-n-デシルオキシベンジリデンアミノ]2-メチルブチルシンナメート(DOBAMBC)、シッフ(アゾメチン)系化合物、アゾキシ系化合物、シアノビフェニル系化合物、フェニルジオキサン系化合物、トラン系化合物、ステロイド系化合物などを高分子と混合して薄膜として固定化すれば、液晶素子として利用できる。

[0056]

さらに、目的物質を溶解・分散する溶媒には、目的物質の性質に応じて水のみならず各種有機・無機溶媒を使用することが可能である。

例えば、溶媒としては、使用する目的物質に応じて、二硫化炭素等の無機系溶媒、ヘキサンやベンゼン等の炭化水素系溶媒、クロロホルムやブロモベンゼン等のハロゲン化合物溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、フェノール等のアルコール・フェノール系溶媒、ジエチルエーテルやテトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、酢酸やジメチルホルムアミド等の酸及びその誘導体系溶媒、アセトニトリルやベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、ニトロベンゼンやピリジン等のニトロ化合物及びアミン系溶媒、ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物系溶媒などを用いることが可能である。

また、各種溶媒における電気伝導度は、効率的に電界集中を発生させるために



[0057]

また、上述した実施例では、単一の目的物質を固定化したが、複数の目的物質を溶解した溶液を使用して静電噴霧する、或いは、異なる目的物質を溶解した溶液を複数用意して別々のキャピラリーからそれぞれ静電噴霧するなどして複数の目的物質からなるハイブリッド型の微小構造体(薄膜など)を形成することも可能である。

【図面の簡単な説明】

- 【図1】 本発明による固定化方法で使用するシングルキャピラリーの固定化装置の基本的な構成を示す構成図である。
- 【図2】 本発明による固定化方法で使用するシングルキャピラリーの固定化装置の変形例を示す構成図である。
- 【図3】 本発明による固定化方法で使用するシングルキャピラリーの固定化装置のさらなる変形例を示す構成図である。
- 【図4】 4Aは本発明による固定化方法で使用されるマルチノズルタイプのキャピラリーを示す概観図であり、4Bはマルチノズルタイプのキャピラリーの断面図である。
- 【図5】 マルチプルキャピラリーに設けた電極への印加電圧を生成する電子回路の構成図である。
- 【図6】 本発明による固定化装置を使用して球状の微粒子(被塗物)表面に目的物質を固定化する様子を示す模式図である。
- 【図7】 本発明による固定化方法で使用するシングルキャピラリーの固定化装置のさらなる変形例を示す構成図である。
 - 【図8】 図7に示した固定化装置の変形例を示す構成図である。
- 【図9】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール (PEG) の薄膜を高 分解能の原子間力顕微鏡 (AFM) で測定したAFM 像である。
- 【図10】 本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真(倍率:1万倍) である。
- 【図11】 本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜

- の電子顕微鏡写真(倍率:1万倍) である。
- 【図12】 本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真(倍率:1万倍) である。
- 【図13】 本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真(倍率:1万倍) である。
- 【図14】 本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真(倍率:1万倍) である。
- 【図15】 本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真(倍率:1万倍) である。
- 【図16】 本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真(倍率:1万倍) である。
- 【図17】 本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真(倍率:1万倍) である。
- 【図18】 本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真(倍率:4万倍) である。
- 【図19】 本発明による固定化方法で基板上に作製したラクトアルブミン (α –Lactalbumin) の薄膜の電子顕微鏡写真(倍率:4万倍) である。
- 【図20】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリアクリル酸 (PAA、平均分子量25万) の薄膜の電子顕微鏡写真 (倍率:4万倍) である。
- 【図21】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール (PEG、平均分子量50万) の薄膜の電子顕微鏡写真(倍率:4万倍) である。
- 【図22】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール (PEG、平均分子量4千~50万) の薄膜の電子顕微鏡写真 (倍率:1万倍) である。
- 【図23】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール (PEG、平均分子量4千~50万) の薄膜の電子顕微鏡写真 (倍率:1万倍) である。
- 【図24】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール (PEG、平均分子量4千~50万)の薄膜の電子顕微鏡写真 (倍率:1万倍) で

ある。

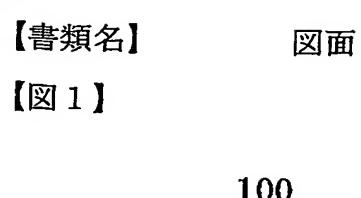
- 【図25】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリアクリル酸(PAA
- 、平均分子量4千~25万) の薄膜の電子顕微鏡写真(倍率:1万倍) である。
- 【図26】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリアクリル酸 (PAA
- 、平均分子量4千~25万) の薄膜の電子顕微鏡写真(倍率:1万倍) である。
- 【図27】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリアクリル酸 (PAA
- 、平均分子量4千~25万) の薄膜の電子顕微鏡写真(倍率:1万倍) である。
- 【図28】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール (PEG、平均分子量50万) の薄膜の電子顕微鏡写真(倍率:1万倍) である。
- 【図29】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール (PEG、平均分子量50万) の薄膜の電子顕微鏡写真(倍率:1万倍) である。
- 【図30】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール (PEG、平均分子量50万) の薄膜の電子顕微鏡写真(倍率:1万倍) である。
- 【図31】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリアクリル酸 (PAA、平均分子量25万) の薄膜の電子顕微鏡写真(倍率:4万倍) である。
- 【図32】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール (PEG、平均分子量50万) の薄膜の電子顕微鏡写真(倍率:4万倍) である。
- 【図33】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール (PEG) の薄膜の電子顕微鏡写真 である。
- 【図34】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール (PEG) の薄膜の電子顕微鏡写真 である。
- 【図35】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール (PEG) の薄膜の電子顕微鏡写真 である。
- 【図36】 溶液濃度と固定化された繊維(目的物質)の直径との関係を示す検 量線のグラフである。

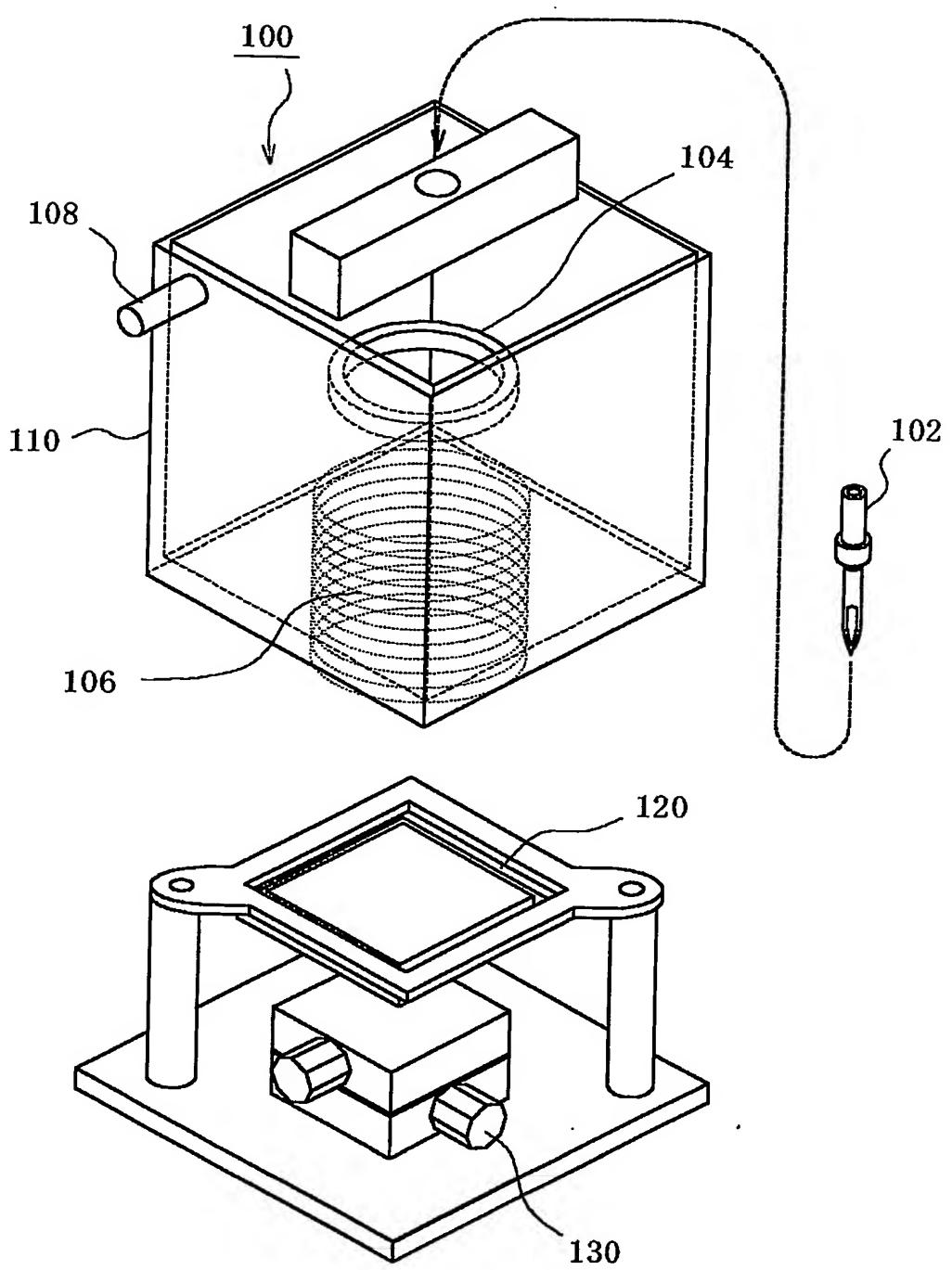
【符号の説明】

- 100 固定化装置
- 102 キャピラリー
- 104 ガードリング

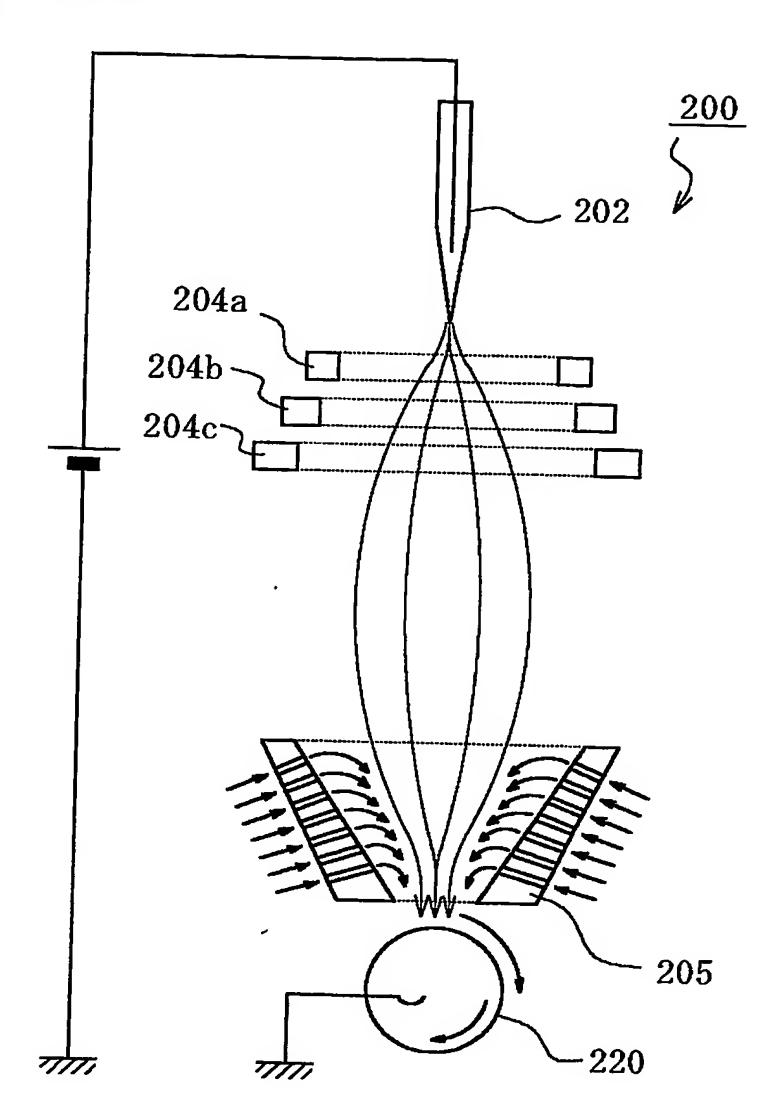
- 106 シールド
- 108 乾燥空気流入口
- 110 ケース
- 120 導電性サブストレート (被塗物)
- 130 XYステージ
- 200 固定化装置
- 202 キャピラリー
- 204a, 204b, 204c 加速·収束電極
- 205 導電性・多孔質コリメータ
- 220 導電性円柱(被塗物)
- 300 固定化装置
- 302 キャピラリー
- 303 圧電アクチュエータ
- 305 コリメータ電極
- 320 サブストレート
- 700 固定化装置
- 710 導電性電極
- 720 非導電性基板
- 740 イオン発生器
- 742 チャージワイヤ
- 746 送風機
- 748 対向電極
- 800 固定化装置
- 810 導電性電極
- 820 非導電性基板 (絶縁性素材)
- 822 絶縁性素材巻取り装置
- 840 イオン発生器
- 842 チャージワイヤ
- 8 4 6 送風機

848 対向電極 (メッシュ)

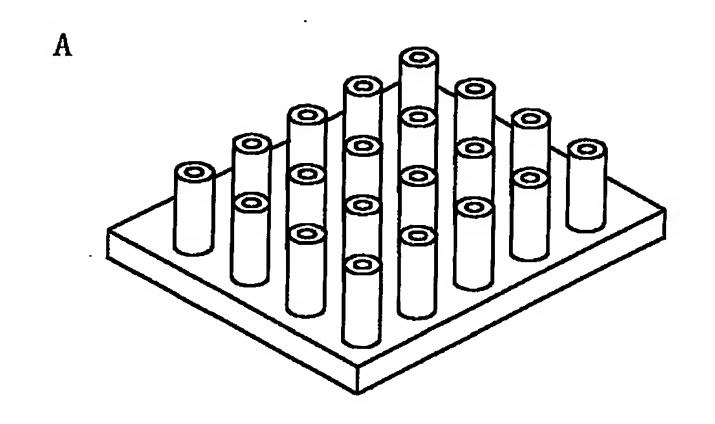


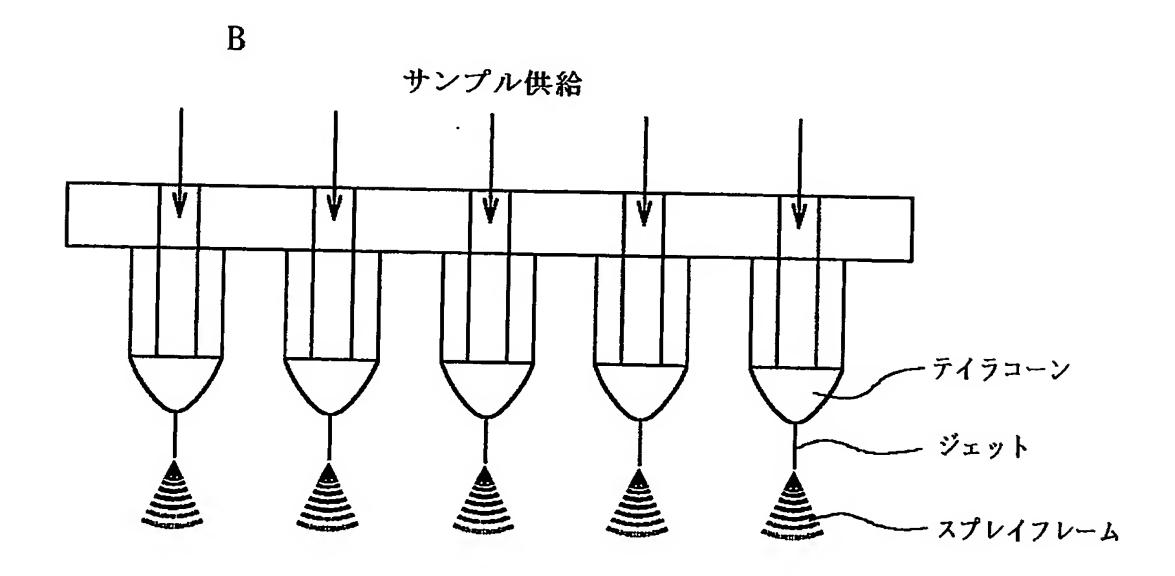


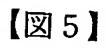


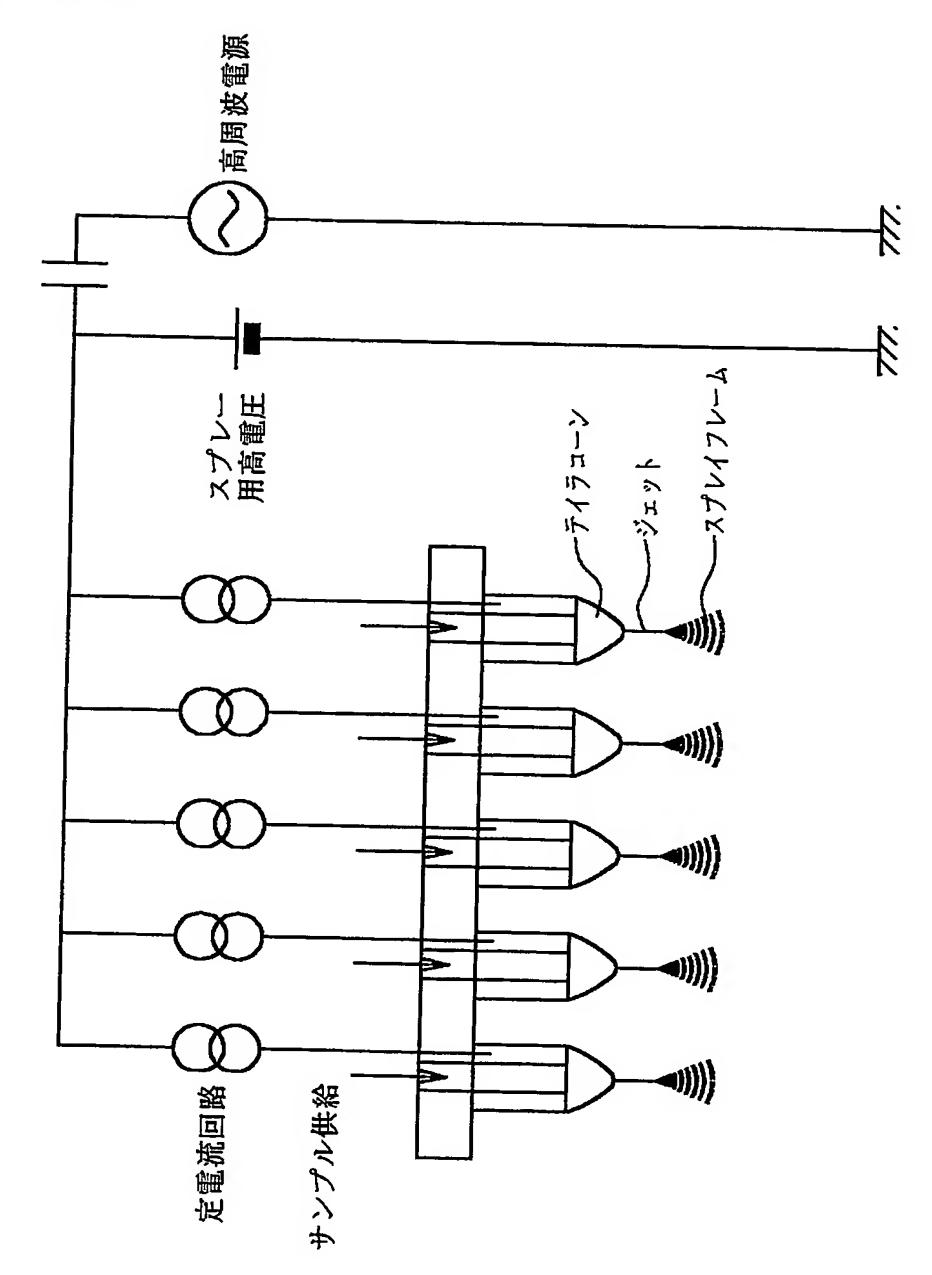


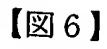


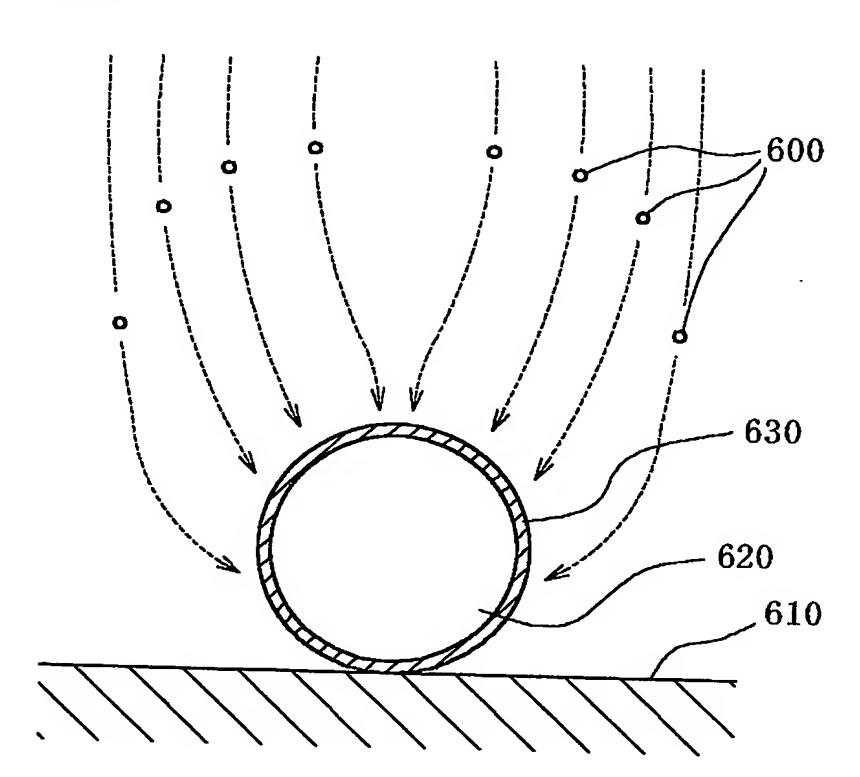




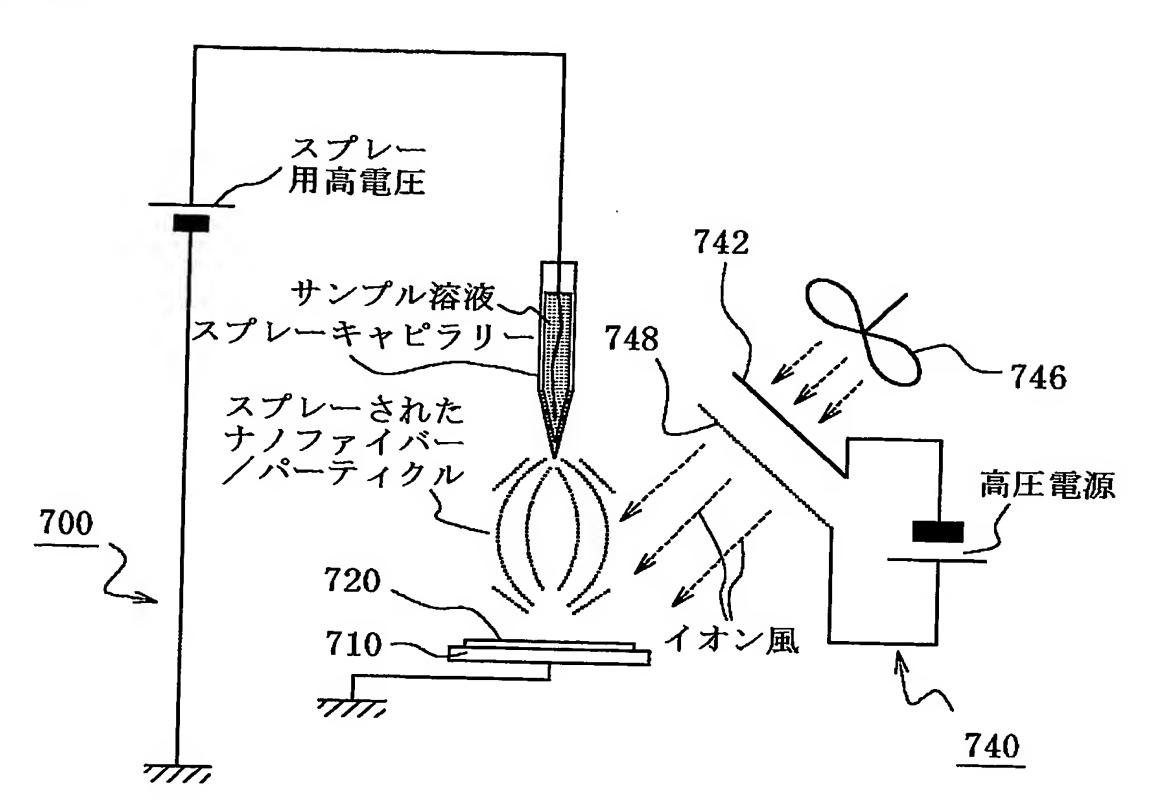




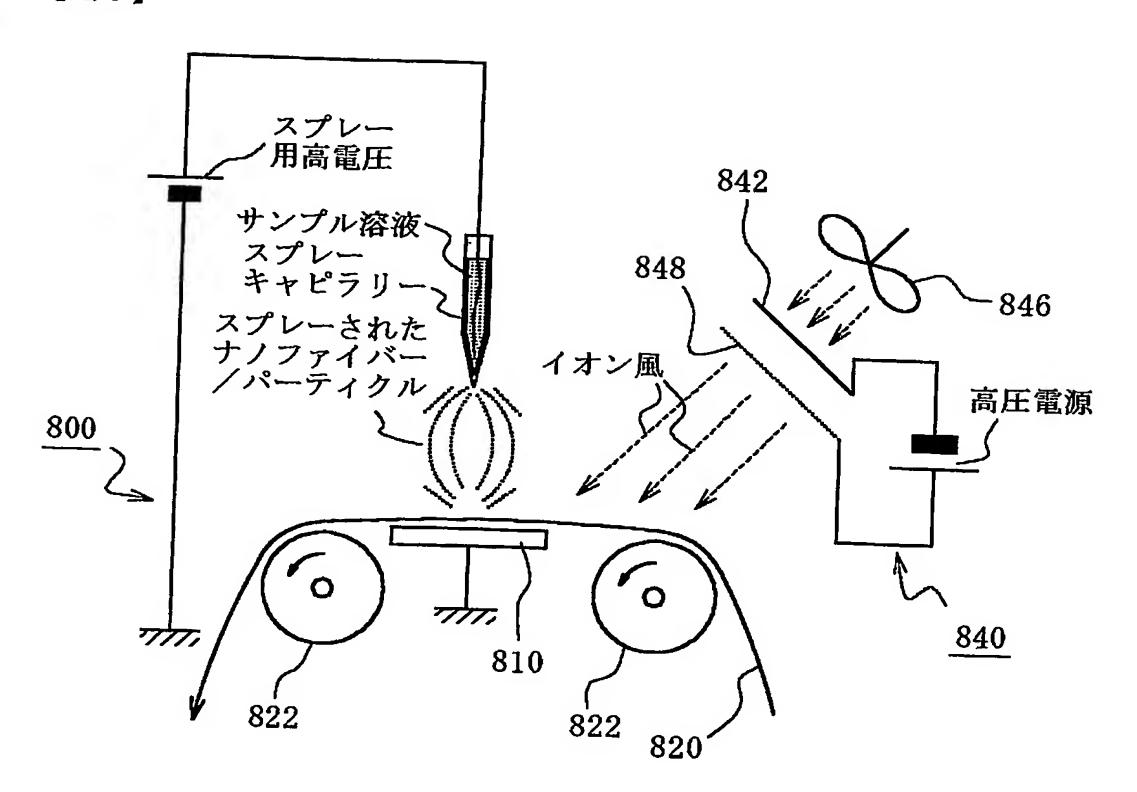


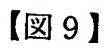


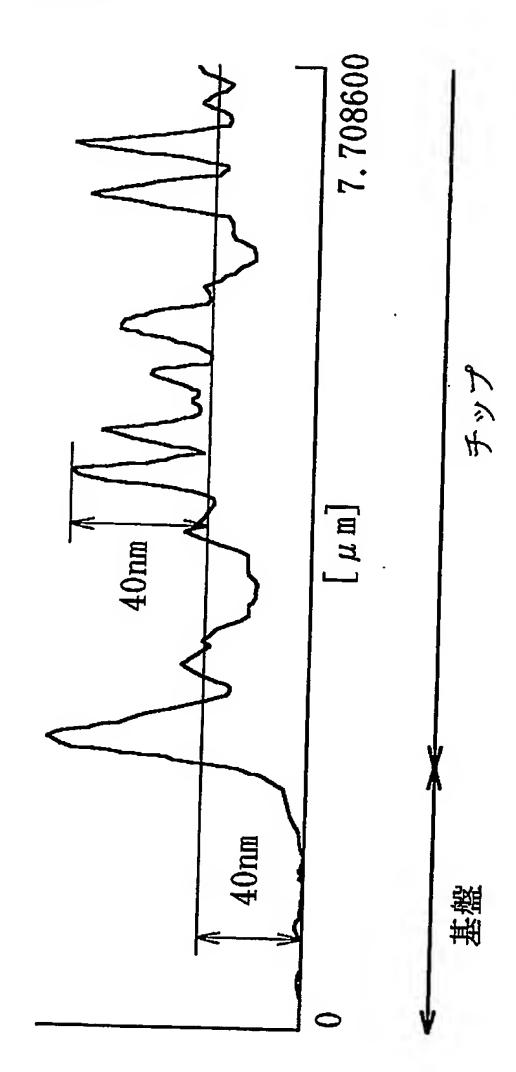


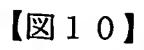


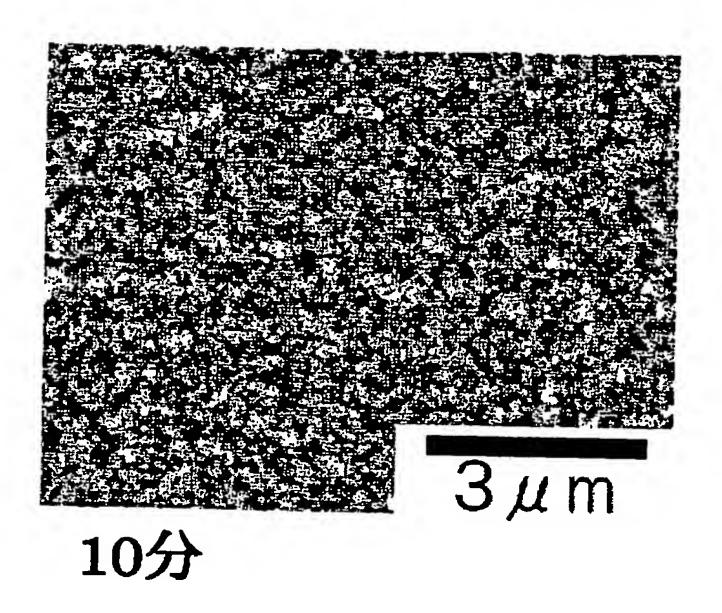
【図8】



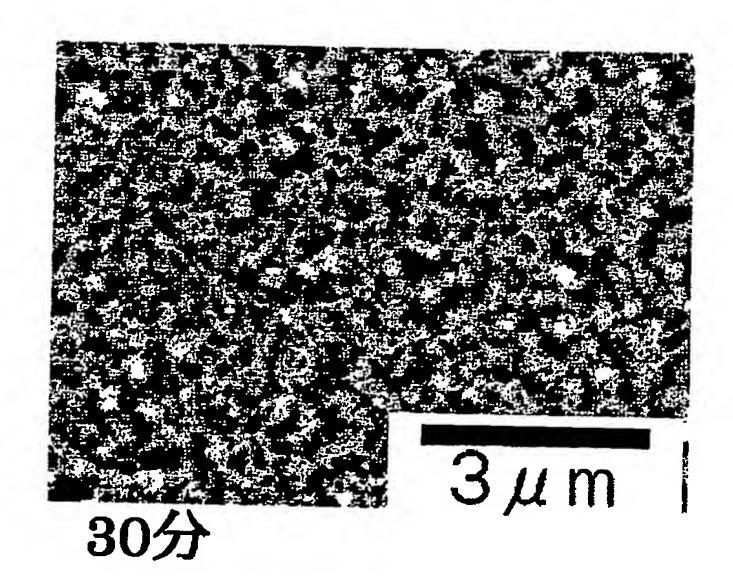


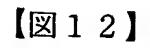


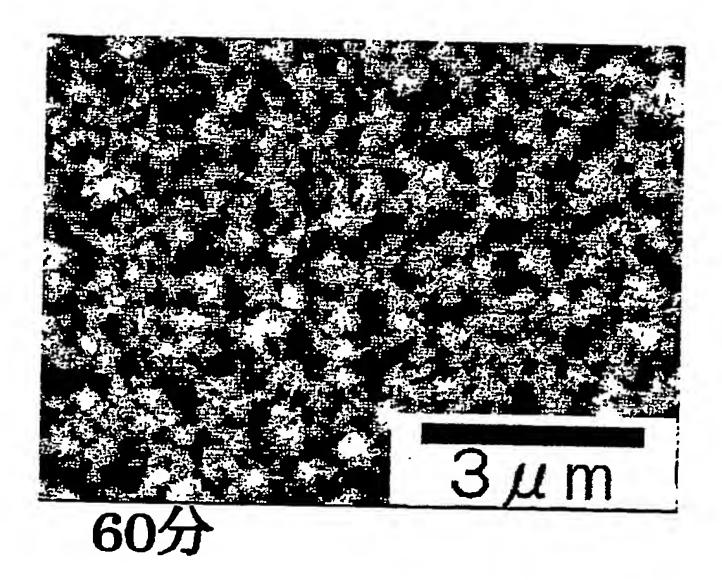




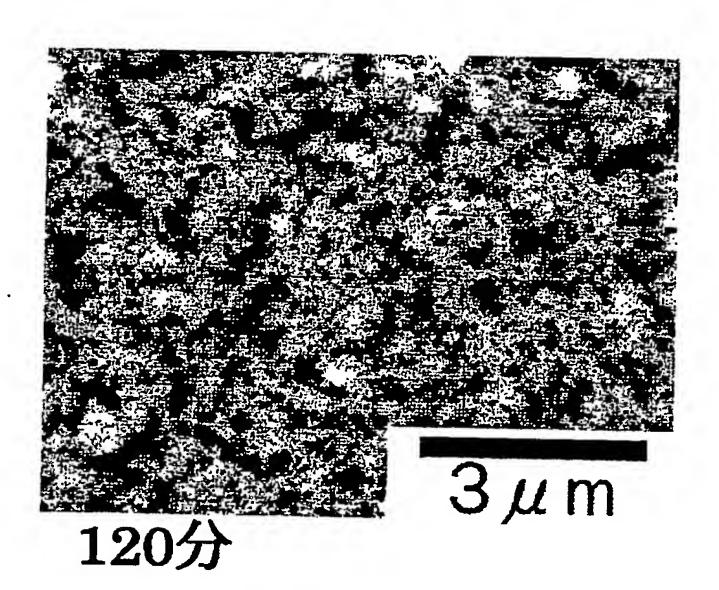
【図11】

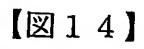


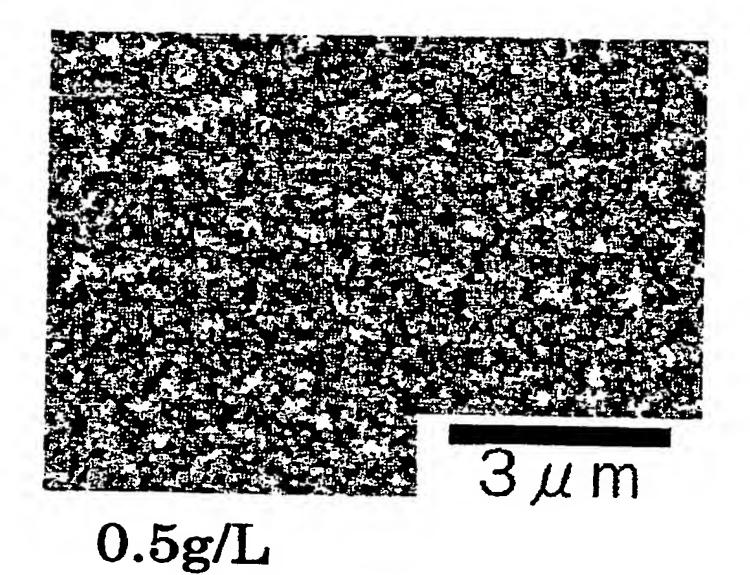




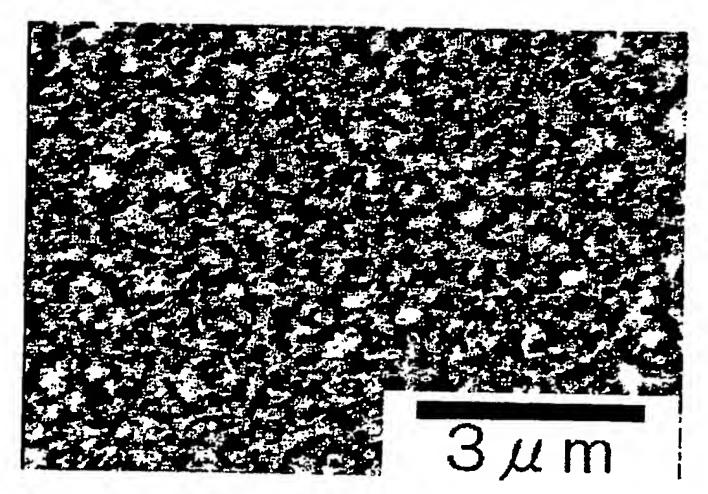
【図13】





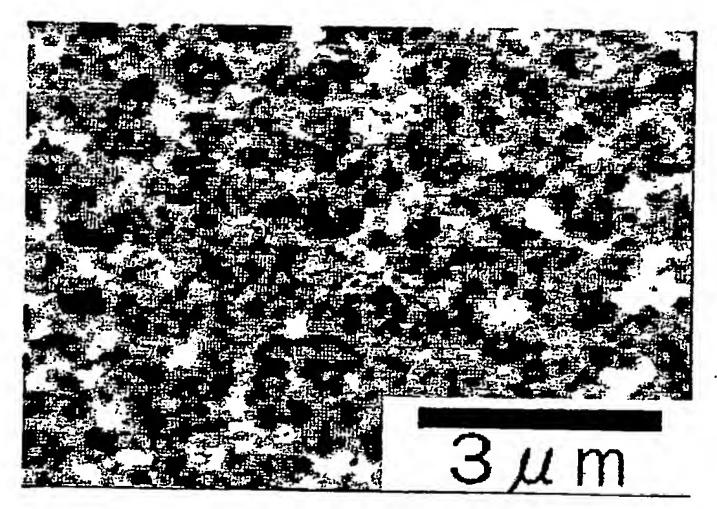


【図15】



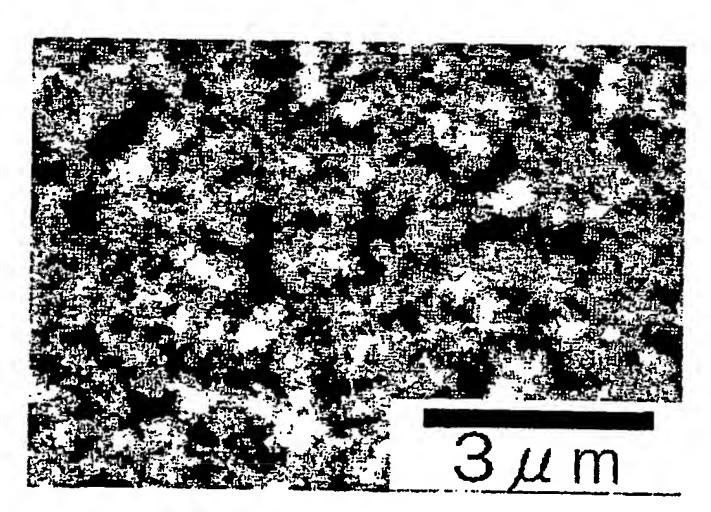
1.25g/L

【図16】



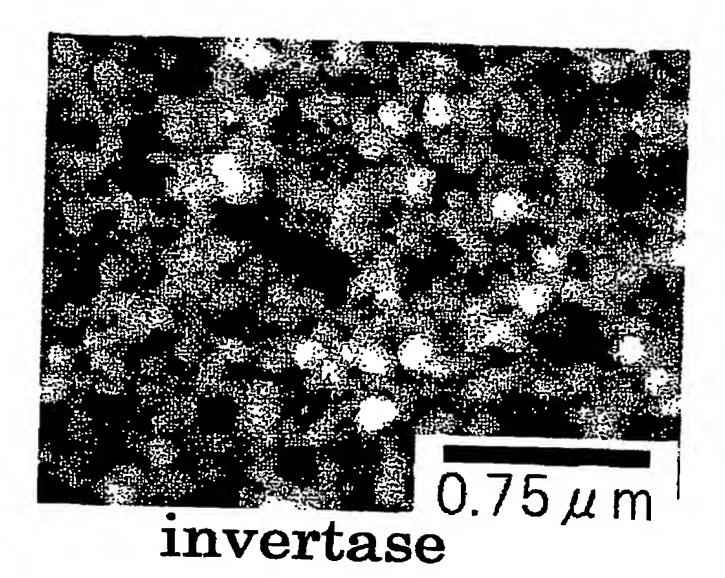
2.5g/L

【図17】

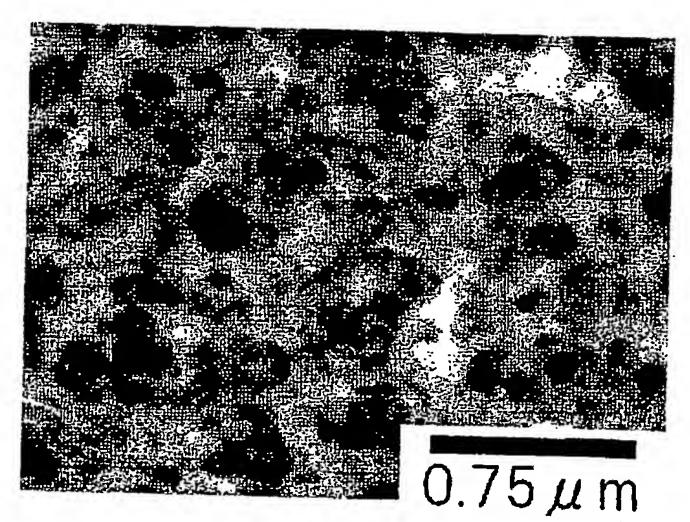


5.0g/L

【図18】

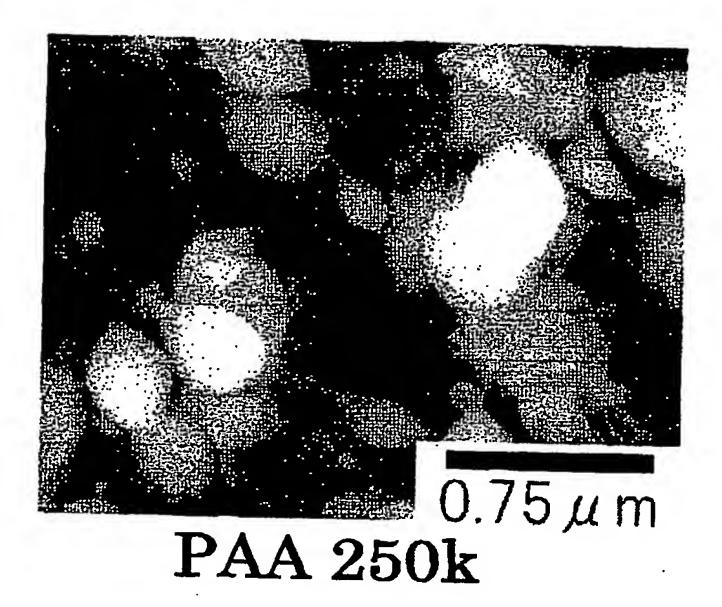


【図19】



 α -lactalbumin

【図20】

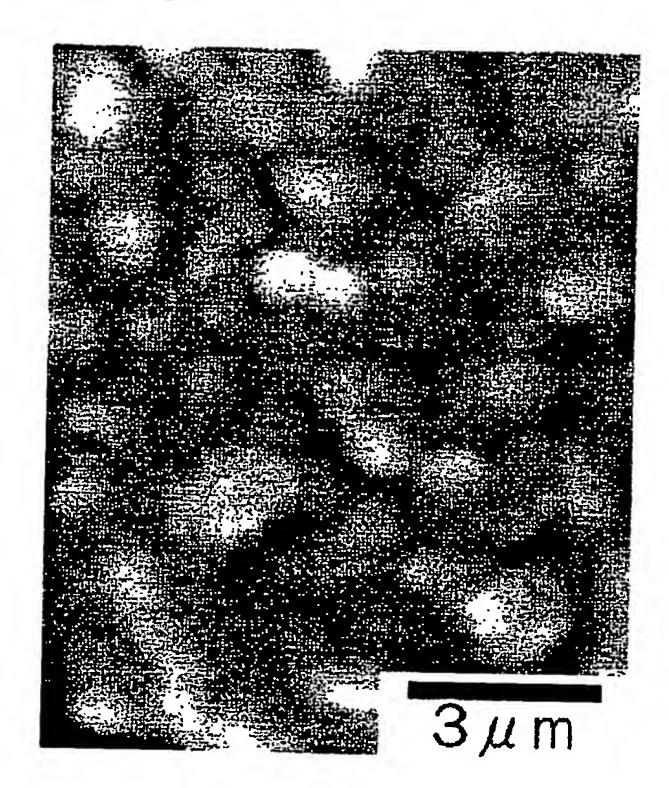


【図21】



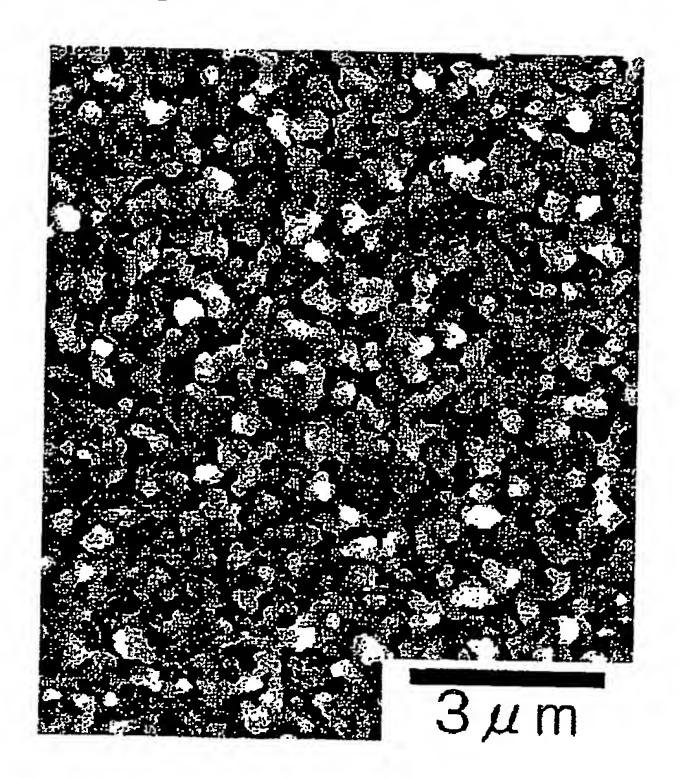
PEG 500k

【図22】



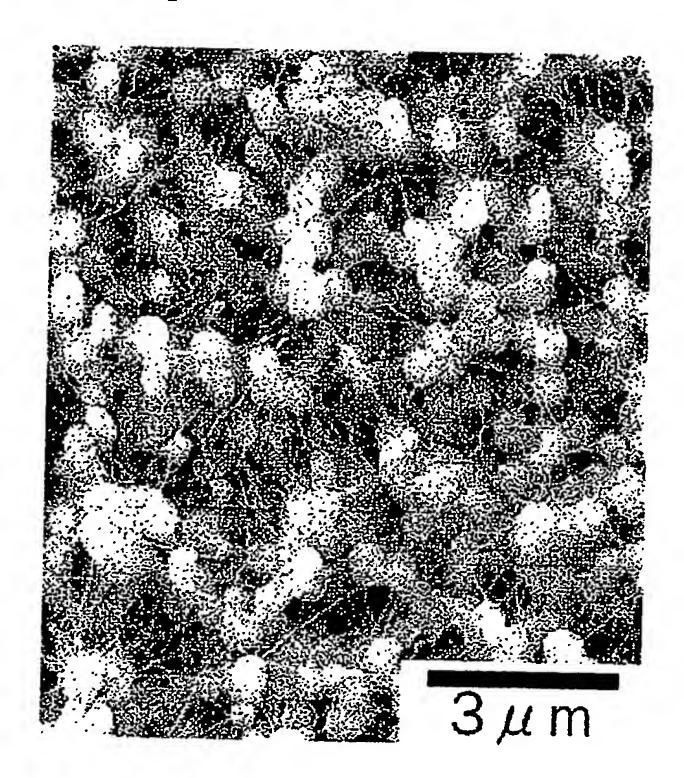
PEG 4k

【図23】



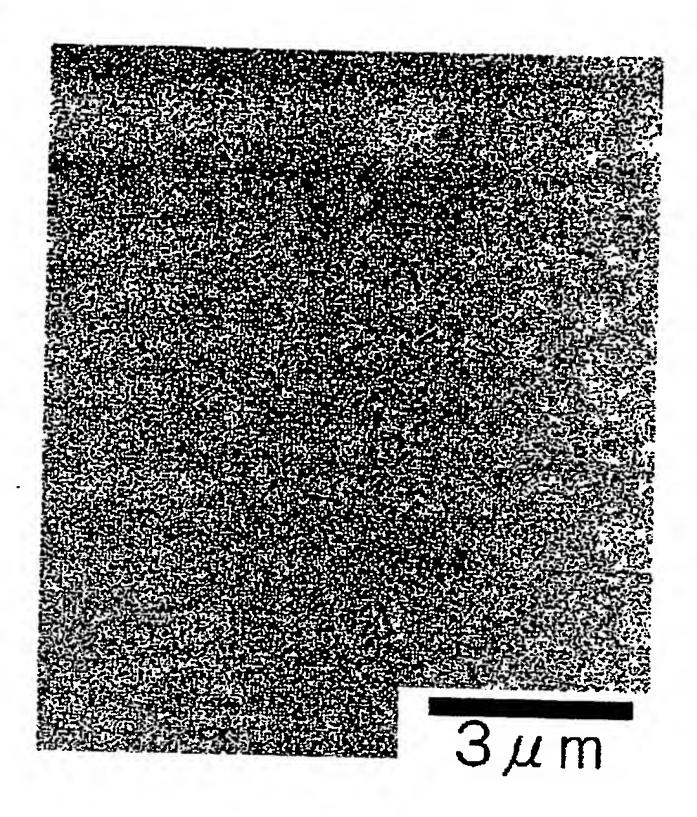
PEG 20k

【図24】



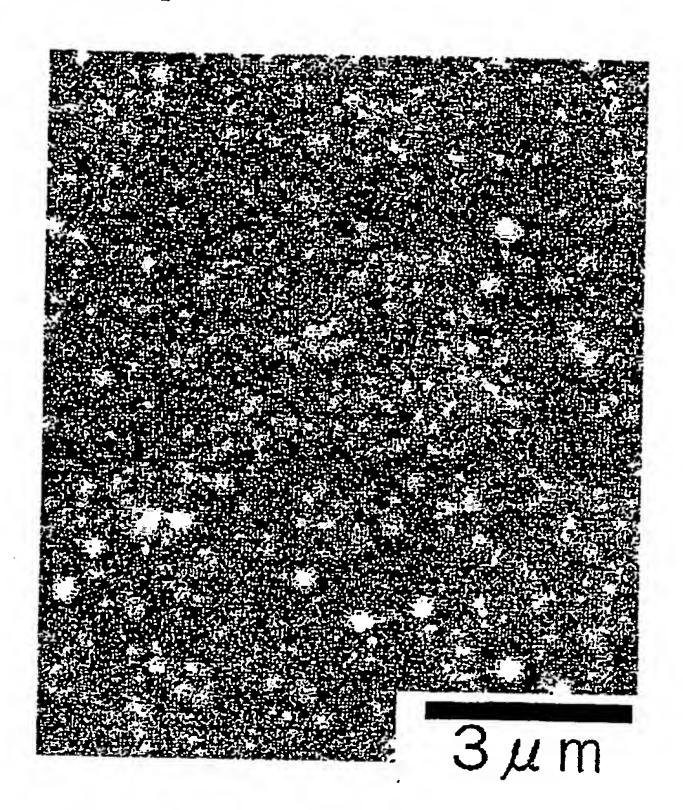
PEG 500k

【図25】



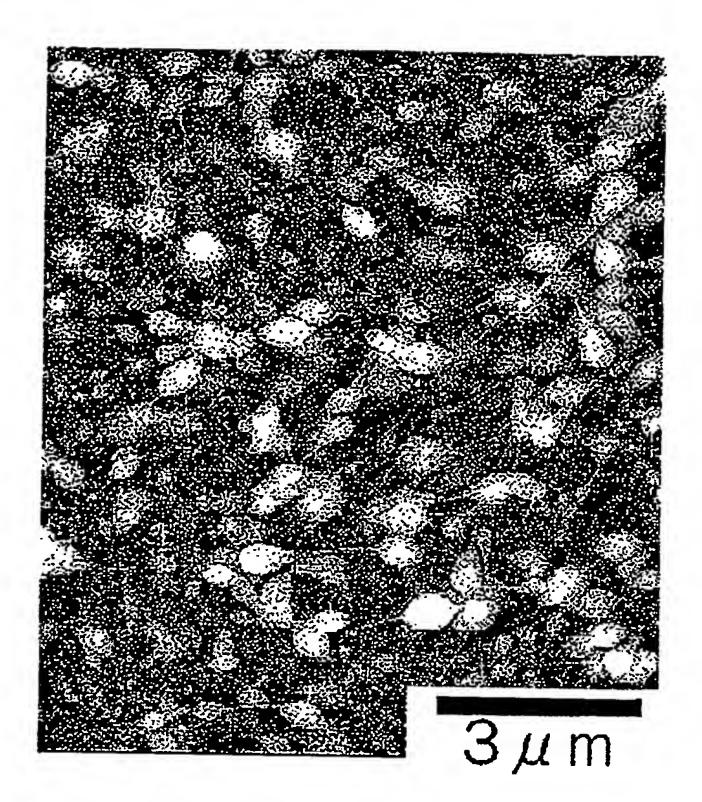
PAA 4k

【図26】

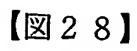


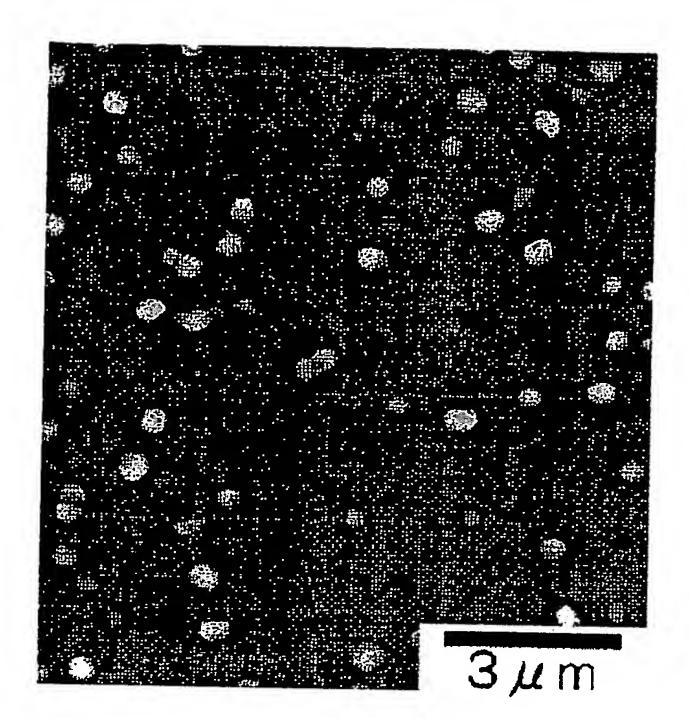
PAA 25k

【図27】

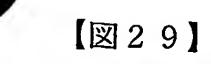


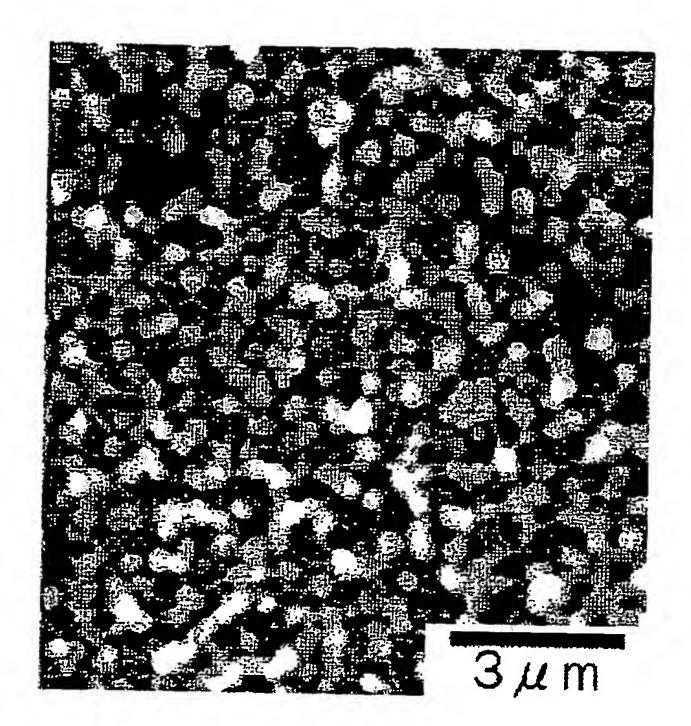
PAA 250k





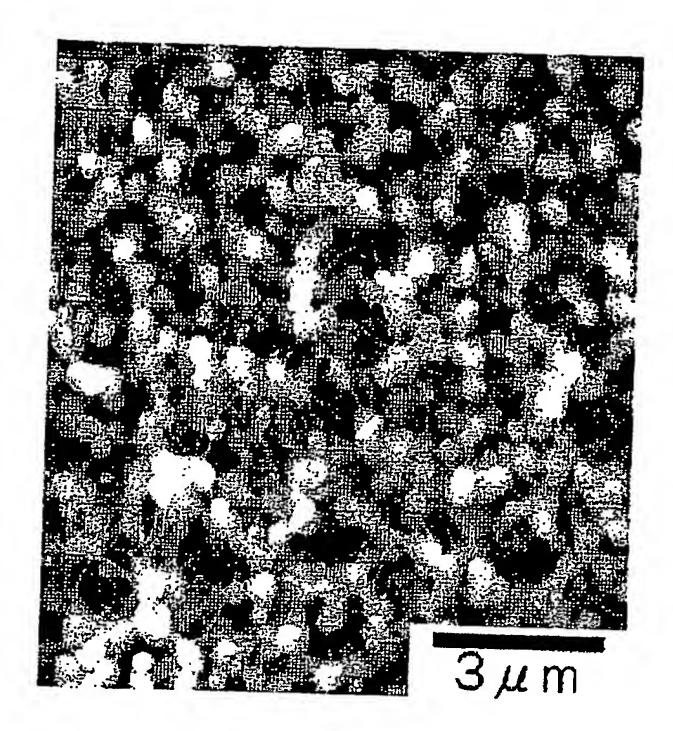
5分





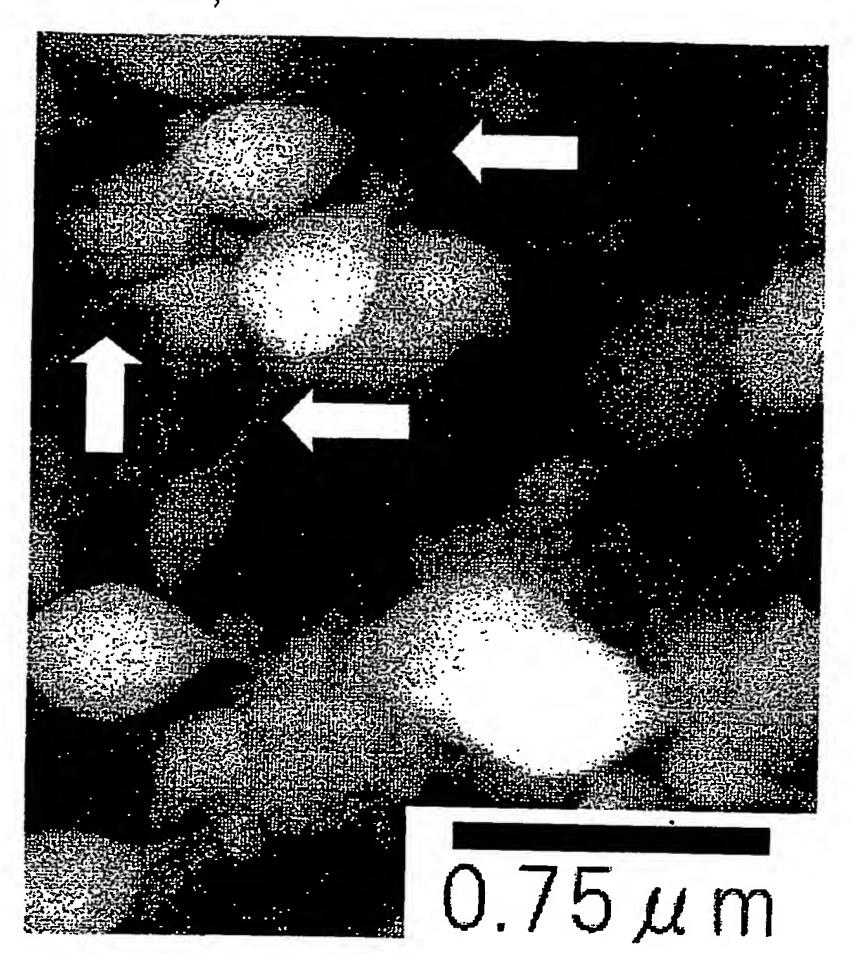
10分

【図30】



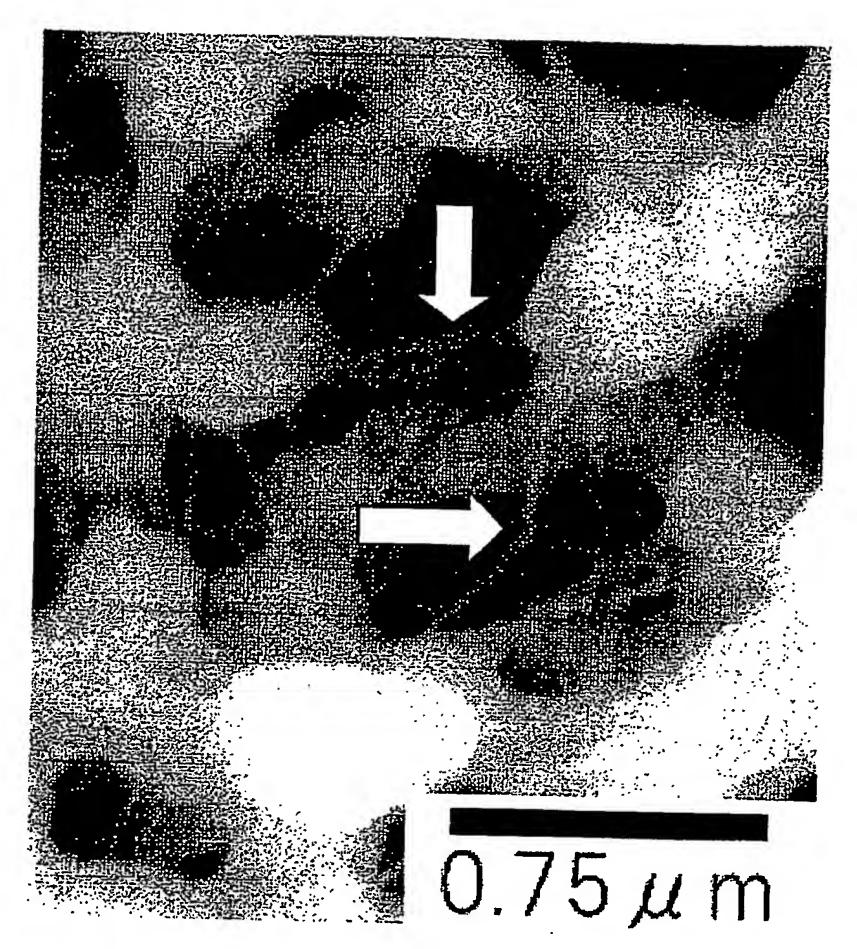
30分

【図31】



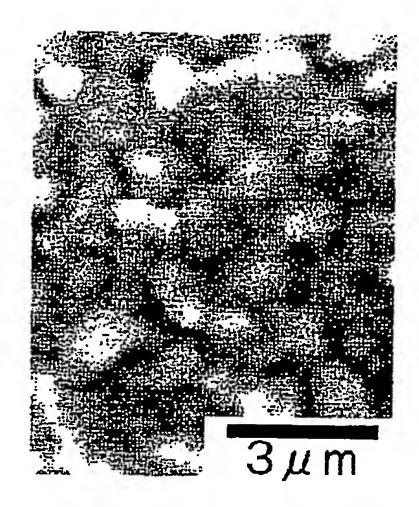
PAA 250k

【図32】



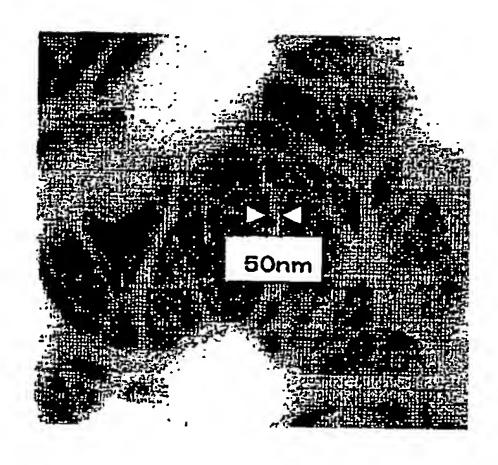
PEG 500k

【図33】



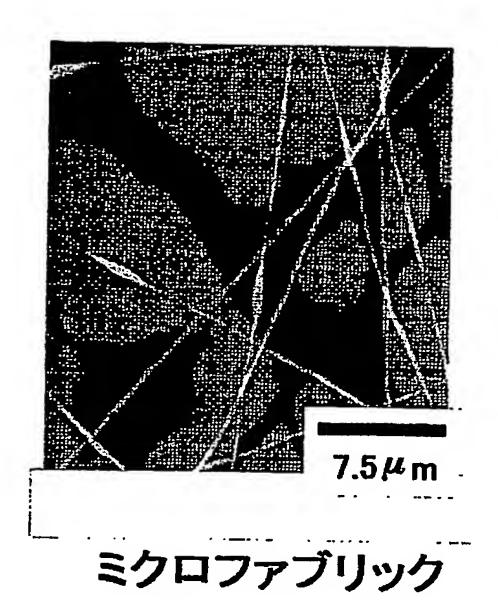
ナノコーティング (分子量3万)

【図34】



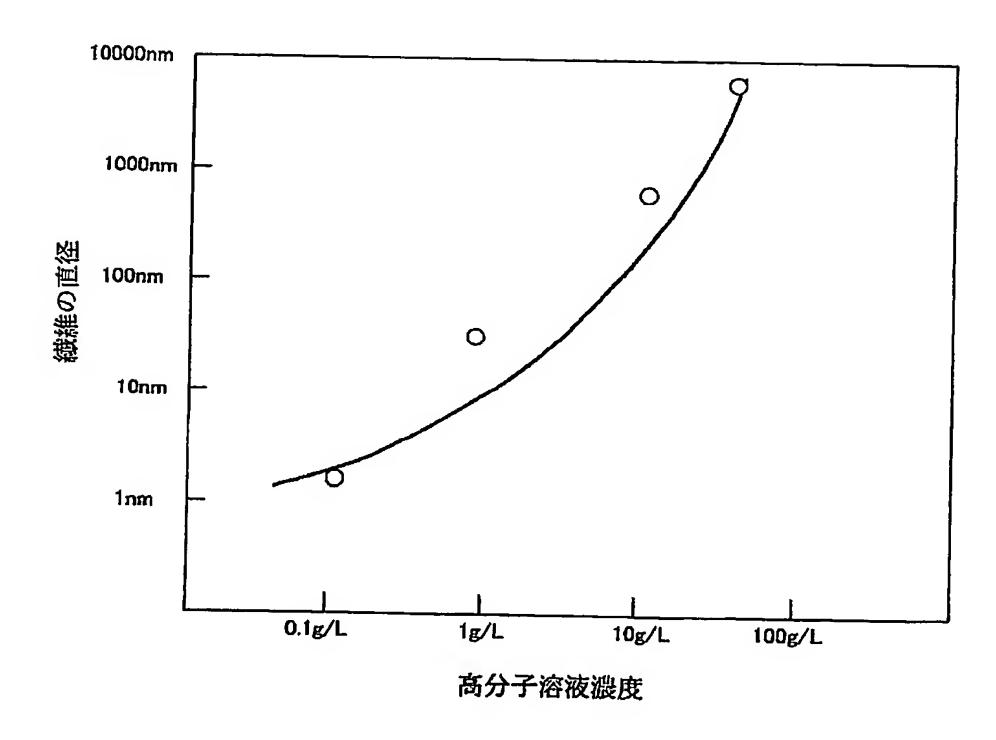
ナノファブリック (分子量50万·溶液 濃度1g/L)





(分子量50万·溶液 濃度20g/L)

[図36]



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 様々な目的物質を様々な形状で固定化する方法や、或いは、様々な形状の被塗物に様々な目的物質をナノメートルオーダーで固定化する方法を提供する。

【解決手段】 本発明による固定化方法は、少なくとも1つの目的物質を含む溶液をキャピラリーに供給し、前記溶液に電圧を印加して静電噴霧するエレクトロスプレイステップと、前記エレクトロスプレイステップで噴霧された溶液中の目的物質の機能性および/または活性を保持したままほぼ乾燥した状態、かつ、ナノメートルオーダーの厚さで任意の形状の被塗物に静電気力で固定化する固定化ステップとを含む。

【選択図】 図1

【書類名】

【提出日】

【あて先】 【事件の表示】

【出願番号】

【承継人】

【識別番号】

【住所又は居所】 【氏名又は名称】

【承継人代理人】

【識別番号】

【弁理士】

【氏名又は名称】

【提出物件の目録】

【物件名】

【援用の表示】

【物件名】

【援用の表示】

【物件名】

出願人名義変更届 (一般承継)

平成15年12月 1日

特許庁長官殿

特願2003- 40642

503359821

埼玉県和光市広沢2番1号

独立行政法人理化学研究所

100075812

吉武 賢次

権利の承継を証明する書面 1

平成15年11月20日提出の特許第1575167号外98件

にかかる一般承継による特許権の移転登録申請書

登記簿謄本 1

平成15年11月20日提出の特許第1575167号外98件

にかかる一般承継による特許権の移転登録申請書

委任状 1

【物件名】

委任状

【添付書類】"";

委 任 状



私は、

識別番号 100075812 弁理士 吉 武 賢 次 氏を代理人と定めて下記事項を委任する。

- 9543
- 1. 別紙目録に記載の特許出願に関する出願人名義変更届をする件
- 2. 上記各項の手続を処理するため復代理人を選任及び解任する件

以上

平成 / 5 年 / / 月 / 3 日

住所又は居所 埼玉県和光市広沢2番1号 氏名又は名称 独立行政法人 理化学研究所 代 表 者 理事長 野 依 良 治

目録(1)

1.	特願昭63-235737	51.	特顧平07-327372
2.	特顯平05-044143	52.	
3.	特願平05-127257	53.	
4.	特願平05-127258	54.	
5.	特顯平05-213675	5 5 .	特願平08-030850
6.	特願平05-306164	56.	
7.	特願平05-328611		特願平08-045903
8.	特願平05-336746	57.	特願平08-051604
9.	特願平06-035100	58.	特願平08-065715
10.		59.	特願平08-070071
11.		60.	特願平08-105667
12.		61.	特願平08-107784
13.		62.	特願平08-116473
14.		63.	特願平08-123475
15.		64.	特顯平08-127005
16.		65 .	特願平08-131746
17.		56.	特願平08-132846
18.	特願平06-158671	6 7.	特願平08-132854
19.	特願平06-165751	68.	特願平08-142676
20.	特願平06-165752	69.	特願平08-158078
21.	特顯平06-181857	70.	特願平08-167401
22.	特願平06-235742	71, 72.	特顯平08-196331
23.	特願平06-238603	73.	特願平08-197050
24.	特願平06-244764	74.	特願平08-197051
25.	特願平06-248486	75.	特願平08-211946
26.	特願平06-252942	76.	特願平08-216506
27.	特願平06-268723	77.	特願平08-216508
28.	特願平06-293933	78.	特願平08-222352
29.	特願平06-301372	79.	特願平08-231066
30.	特願平06-323795	80.	特願平08-233442 特願平08-236685
31.	特願平06-324490	81	特願平08-251410
32.	特願平08-507986(7462002-	12420) 82	特願平08-262051
33.	符願平07-007185	83.	特願平08-302896
34.	特願平07-069255	84.	特願平08-308335
35.	特願平07-082880	85.	特願平08-308336
36.	特願平07-083142	86.	特願平08-311467
37.	特願平07-117933	87.	特願平08-315093
38.	特願平07-133487	88.	特願平08-317622
39.	特願平07-205141	89.	特願平08-320241
40.	特願平07-214659	90.	特願平08-506395
41.	特願平07-217276	91.	特顯平09-002295
42.	特願平07-236185	92.	特願平09-010602
43.	特願平07-240684	93.	特願平09-019968
44.	特願平07-249244	94.	特願平0:9-019969
45.	特願平07-259922	95.	特願平0.9-019971
46.	特願平07-282716	96.	特顯平09-019971
47.	特顯平07-302793	97.	特願平09-028982
48.	特願平07-306004		特願平09-046824
49.	特願平07-311711	99.	特顧平09-049254
50.	特願平07-311715		特願平09-049254
			14441 0 2 7 0 3 4 7 8

目錄(2)

10:		151. 特願平10-045434
102		152. 特願平10-049499
103	14441 4 4 4 4 4 4 4 4 4	153、 特願平10-049867
104		154. 特願平10-051489
105		155. 特願平10-051490
106		156. 特願平10-051491
107	14441 4 4 4 6 6 6 4 6 6	157. 特願平10-051492
108		158. 特願平10-051493
109 110	. 14441 0 0 0 1 0 2 3	159. 特願平10-060740
111		160. 特願平10-060741
112		161. 特願平10-061895
113	10 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	162. 特願平10-076139
114	14WY 1 0 0 0 0 0 1	163. 特願平10-085207
115.	1000 000 109	184. 特願平10-085208
116.	COULT TO TOTOGO	165. 特願平10-103083
117.	140130	166. 特願平10-103115
118.	123006	167. 特願平10-103671
119.		188. 特願平10-104093
120.	1441304	169. 特願平10-113493
121.	特願平09-155364 特願平09-159963	170. 特願平10-116378
122.	特顯平09-163630	171. 特願平10-121456
123.		172. 特願平10-127520
124.		173. 特願平10-136198
125.	特願平09-175896	174. 特願平10-149603
126.	特願平09-180423	175. 特願平10-150494
127.	特願平09-189436	176. 特願平10-151245
128.	特願平09-198201	177. 特願平10-155838
129.	特願平09-208866	178. 特顯平10-155841
130.	特願平09-221067	179. 特願平10-156104 180. 特願平10-156108
131.	特願平09-228345	100108
132.	特願平09-230870	1922 - 190313
133.	特願平09-253740	*****
134.	特願平09-256795	1427120 211132
135.	特願平08-271782	184. 特願平10-217180 185. 特願平10-222837
136.	特願平09-291995	186. 特願平10-227939
137.	特願平09-297084	187. 特顯平10-229591
138.	特願平09-307627	188. 特顯平10-232520
139.	特願平09-308597	189. 特顧平10-232590
140.	特願平09-309848	190. 特顧平10-236009
141.	特願平09-327140	191. 特顧平10-237485
142.	特願平09-327609	192. 特顯平10-238144
143.	特願平09-328742	193. 特願平10-245293
44.	特願平09-360327	194. 特顯平10-250598
45.	特願平10-002030	195. 特顯平10-250611
46.	特願平10-010471	196. 特願平10-252128
47.	特願平10-014152	197. 特願平10-260347
48.	特願平10-015690	198. 特願平10-260416
49.	特願平10-024892	199. 特顯平10-268791
50.	特願平10-043335	200. 特願平10-269859

目録(3)

201.	特願平10-272529	251. 特願平 1 1 - 1 3 5 1 2 7
202.		
203.		1777 - 1 1 0 0 4 0 2
204.		11011
205.		14461 = 2 2 2 0 0 0
206.		255. 特願平11-147097
207.	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	256. 特願平11-151099
208.		257. 特願平11-166247
209.	特題平10-315751	258. 特願平11-173839
210.		259. 特願平11-179278
211.		260. 特願平11-186052 261. 特願平11-193235
212.		14441 - 2 2 2 2 2 3 3
213.		
214.	_ _ _ _	14-21 - 220000
215.	特願平10-354665	14471 = 2 2 2 2 2 2
216.	特顯平10-383297	
217.	特願平10-363329	14441 - 2 2 2 2 1 1 0
218.	特願平10-506788	14441 4 4 4 4 4 0 0 0
219.	特願平10-532832	
220.	特顯平10-535583	1444 - 5 5 5 1 0
221.	特願平11-008183	270. 特願平11-241737 271. 特願平11-242438
222.	特願平11-013380	272. 特顯平11-242490
223.	特願平11-015176	273. 特願平11-253851
224.	特願平11-031724	274. 特願平11-260947
225.	特願平11-035776	275. 特願平11-277759
226.	特顯平11-046372	276. 特願平11-278976
227.	特願平11-055835	277. 特願平11-279324
228.	特願平11-055867	278. 特願平11-281632
229.	特顯平11-055930	279. 特願平11-303976
230.	特顯平11-056957	280. 特願平11-309616
231.	特額平11-057381	281. 特願平11-315036
232.	特願平11-057749	282. 特願平11-321282
233. 234.	特顯平11-058103	283. 特願平11-336079
235.	特願平11-061079	284. 特願平11-346467
236.	特願平11-061080	285. 特願平11-354563
237.	特願平11-064193 特願平11-064372	286. 特願平11-380274
238.	特願平11-064506	287. 特顧平11-365899
239.	特願平11-065136	288. 特願平11-373483
240.	特願平11-074385	289. 特願平11-510791
241.	特願平11-081225	290. 特願平11-515324
242.	特顯平11-090383	291. 特願2000-001783
243.	特願平11-091875	292. 特顧2000-005221
244.	特願平11-103231	293. 特願2000-009363
245.	特願平11-104509	294. 特願2000-010516
246,	特顯平11-104809	295. 特願2000-011147
247.	特顯平11-124187	296. 特顯2000-011623
	特願平11-130771	297. 特願2000-016518
	特願平11-130771	298. 特顧2000-016622
	特顯平11-130815	299. 特願2000-017112
		300. 特顧2000-018612

目錄(4)

301		351. 特顧2000-141763
302.	0 1 0 0 2 0	352. 特願2000-148843
303.		353. 特顧2000-152455
304.		354. 特願2000-152469
305.	1124-00 004108	355. 特顧2000-154484
306.	1444	356. 特顧2000-161895
307.	1487 - 0 0 0 0 4 0 3 5 5	357. 特顧2000-163122
308.	特願2000-041927	358. 特願2000-164584
309.	041025	359. 特顯2000-179723
310.		360. 特願2000-179723
311.		361. 特願2000-184259
312.	1000 001400	362. 特顧2000-184295
313.	1127 - 2 2 2 2 2 1 1 1 3 U	363. 特願2000-191007
314.	1120 0 0 0 2 0 4 0	364. 特願2000-191265
315.		365. 特顧2000-192332
316.		366. 特顧2000-193817
317.	14-22 0 0 0 0 0 0 3 3	367. 特顧2000-195384
318.	特願2000-056879	368. 特願2000-196991
319.	特願2000-057564	369. 特願2000-197022
320.	特願2000-057565	370. 特願2000-202801
321.	特顯2000-057566	371. 特願2000-216457
322.	特願2000-058133	372. 特願2000-223714
323. 324.	特願2000-058282	373. 特顧2000-224970
324. 325.	特願2000-062316	374. 特顧2000-225486
326.	特願2000-064142	375. 特願2000-225864
327.	特願2000-064209	376. 特願2000-225978
328.	特願2000-071119 特願2000-076122	377. 特願2000-226361
329.	特顯2000-076122	378. 特顧2000-229191
330.	特願2000-089078	379. 特願2000-230551
331.	特願2000-092693	380. 特願2000-237165
332.	特顯2000-100395	381. 特願2000-237166
333.	特願2000-105139	382. 特願2000-237533
334.	特願2000-105917	383. 特願2000-246309.
335.	特願2000-107160	240331
336.	特願2000-108409	111111111111111111111111111111111111111
337.	特額2000-109638	1444
338.	特願2000-109954	
339.	特願2000-118361	
340.	特願2000-120874	747 - 0 0 0 0 0 0 0
341.	特願2000-123634	390. 特顯2000-261233 391. 特顯2000-264743
342.	特願2000-128431	392. 特顯2000-265344
343.	特願2000-131049	393. 特顧20.0:0-278502
344.	特願2000-131050	394. 特願20.00-279557
345.	特願2000-131745	395. 特顯2000-292422
346.	特願2000-134427	396. 特願2000-292832
347.	特願2000-136551	397. 特願2000-292832
348.	特願2000-136572	398. 特顯2000-299812
349.	特願2000-138977	399. 特顧2000-307464
350.	特顧2000-141566	400. 特願2000-309581
		14WM A A A A A A B B I

目録(5)

401	112% = 0 0 0 1 3 1 1 3	451. 特願2001-071435
402	122 0 0 0 0 0 2 2 0 0 0	452. 特願2001-071436
403		453. 特願2001-072668
404	1928 2 2 2 2 3 4 0 9 0	454. 特願2001-072963
405	10000 004909	455. 特願2001-073028
406	17.5 0 0 0 - 0 - 1 2	456. 特願2001-074964
407	1422 - 200 041340	457. 特願2001-074964
408		458. 特願2001-077257
409	000121	459. 特顯2001-077257
410		460. 特顧2001-078671
411	0 1 4 0 2 0	461. 特願2001-089541
412	1422 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	462. 特願2001-089541
413.	7522 5 5 5 5 5 5 5	463. 特顧2001-091911
414.	1444	464. 特願2001-116171
415.	11	465. 特願2001-116171
416.	TOWN TO BUT IT	466. 特願2001-124294
417.		467. 特願2001-127575
418.		468. 特願2001-127576
419.		469. 特願2001-135357
420.	7440	470. 特願2001-137087
421.	1000 400000	471. 特願2001-138103
422.	1000 401110	472. 特願2001-142583
423.	7477 - 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	473. 特願2001-147081
424.	11 TO 1 2 0 0	474. 特顯2001-152364
425. 426.		475. 特願2001-152379
427.	特顧2000-571733	476. 特願2001-153447
428.	特願2000-571943	477. 特願2001-155572
429.	特願2000-602588	478. 特願2001-163740
430.	特願2000-602900	479. 特顯2001-164819
431.	特願2000-618709	480. 特顧2001-164997
432.	特願2001-003476 特願2001-005615	481. 特願2001-165133
433.	特顧2001-003615	482. 特願2001-167910
434.	特願2001-016626	483. 特願2001-168784
435.	特顧2001-015626	484. 特願2001-171705
436.	特顧2001-037141	485. 特顧2001-173331
437.	特願2001-037147	486. 特顧2001-174421
438.	特願2001-042501	487. 特願2001-174553
439.	特顯2001-044933	488. 特顧2001-175898
440.	特願2001-047762	489. 特願2001-178169
441.	特顯2001-050646	490. 特顧2001-179858
442.	待願2001-053550	491. 特顧2001-180552
443.	特願2001-054717	492. 特願2001-180554
444.	特願2001-059115	493. 特願2001-187735
445.	特願2001-059892	494. 特願2001-197185
446.	特願2001-060848	495. 特顧2001-197897
447.	特顧2001-062703	496. 特願2001-200854
448.	特願2001-065799	497. 特願2001-201356
149.	特願2001-065917	498. 特願2001-202971
150.	特願2001-068285	499. 特願2001-203089
		500. 特願2001-206505

目録(6)

501	1422 - 0 0 1 2 2 2	551. 特願2001-325367
502		552. 特願2001-326872
503	1447 - 5 6 2 2 2 5 5 5 5	553. 特願2001-327853
504.		554. 特願2001-329023
505.		555. 特願2001-329023
506.	・特願2001-220219	556. 特顧2001-337467
507.	特願2001-226176	1001 - 001 - 01
508.		
509.		
510.	特願2001-235412	14-14-6-7 0-4-0-2-9
511.		
512.		561. 特願2001-347637 562. 特願2001-349614
513.	特願2001-241023	563. 特願2001-349614
514.	待願2001-243930	1130
515.	特願2001-246642	10272001 002109
516.	特願2001-249976	
517.		112N - 4 4 1 0 0 0 4 4 D
518.	符願2001-254378	
519.	特顯2001-255589	588. 特願2001-359710 569. 特願2001-374928
520.	特願2001-256576	570. 特顯2001-374928
521.	特願2001-257188	571. 特顯2001-378757
522.	特願2001-261158	572. 特願2001-380473
523.	特願2001-266004	573. 特願2001-382537
524.	特願2001-266069	574. 特顧2001-382539
525.	特願2001-266454	575. 特願2001-382599
526.	特顯2001-267194	576. 特顧2001-385258
527.	特願2001-267379	577. 特願2001-385512
528. 529.	特願2001-267863	578. 特願2001-385513
530.	特顧2001-272977	579. 特願2001-385538
531.	特願2001-273964	580. 特願2001-388116
532.	特願2001-276053 特願2001-279406	581. 特顧2001-390122
533.	特願2001-279406	582. 特顧2001-392087
534.	特願2001-285145	583. 特願2001-392088
535.	符願2001-291059	584. 特願2001-395196
536.	特願2001-292223	585. 特願2001-396120
537.	特願2001-292224	586. 特願2001-397762
538.	特願2001-293000	587. 特顧2001-397998 588. 特顧2001-401120
539.	特願2001-293054	
540.	特願2001-293936	14 A A A A A A A A A A A A A A A A A A A
541.	特願2001-294013	
542.	特願2001-298140	
543.	特願2001-298402	
544.	特願2001-307340	
545.	特願2001-309501	100 0 100 4 4
546.	特願2001-309508	
547.	特願2001-309984	
548.	特願2001-310554	
	特願2001-313430	
	特願2001-319360	
	-	600. 特願2002-028109

601.

目録(7)

特願2002-040151 特願2002-162157 651. 特願2002-042829 602. 652. 特願2002-162211 特願2002-044340 603. 653. 特願2002-162365 604. 特願2002-044640 654. 特願2002-167759 特願2002-046188 605. 655. 特願2002-170068 606. 特願2002-047799 656. 特願2002-170902 607. 特願2002-053190 657. 特願2002-176435 608. 特願2002-053575 658. 特願2002-176583 特願2002-055272 609. 659. 特願2002-183722 特願2002-057253 610. 660. 特願2002-185966 特願2002-057565 611. 661. 特願2002-187362 612. 特願2002-057935 662. 特願2002-187957 613. 特願2002-057963 663. 特願2002-188281 614. 特願2002-066249 664. 特願2002-189265 615. 特願2002-070624 特願2002-194627 665. 616. 特願2002-070987 666. 特願2002-197812 617. 特願2002-071924 667. 特願2002-201443 特願2002-074902 618. 668. 特願2002-201575 619. 特顧2002-078164 669. 特願2002-202118 620. 特願2002-081467 670. 特願2002-205814 621. 特願2002-081502 671. 特願2002-205825 特願2002-083081 622. 672. 特願2002-217714 623. 特願2002-084139 673. 特願2002-221188 特願2002-085017 624. 674. 特願2002-225469 625. 特願2002-087342 675. 特願2002-225724 626. 特願2002-094681 676. 特願2002-226859 特願2002-095132 627. **677.** 特願2002-227286 特願2002-095389 628. 678. 特願2002-229686 特願2002-100431 629. 特願2002-230562 679. 特願2002-106561 630. 680. 特願2002-235294 特願2002-119320 631. 681. 特願2002-235737 特願2002-120371 632. 682. 特顧2002-236838 特願2002-123347 633. 683. 特願2002-237058 特願2002-128854 634. 684. 特顧2002-237092 特願2002-133717 635. 685. 特願2002-248946 636. 特願2002-133749 686. 特願2002-253322 特願2002-134313 637. 特願2002-253689 687. 特願2002-141187 **638.** 688. 符願2002-253697 特願2002-141438 639. 特願2002-254096 689. 特願2002-142260 640. 特願2002-257924 690. 641. 特願2002-149471 691. 特願2002-260788 642. 特願2002-149931 692. 特願2002-261499 643. 特願2002-150541 693. 特願2002-264969 644. 特願2002-154688 特願2002-267114 694. 645. 特願2002-154695 695. 特願2002-268987 646. 特願2002-154823 696. 特願2002-270917 特願2002-158237 647. 697. 特願2002-271375 特願2002-158352 648. 698. 特願2002-271473 特願2002-160277 649. 特願2002-273996 699. 650. 特願2002-162148 特願2002-274469 700.

目録(8)

701. 特願2002-276051 751. 特願2003-012738 702. 特願2002-282746 752. 特願2003-012774 703. 特願2002-286487 753. 特願2003-015968 704. 特願2002-289209 754. 特願2003-016044 705. 特願2002-295332 755. 特願2003-016940 706. 特願2002-296911 756. 特願2003-017397 707. 特願2002-299429 757. 特願2003-021499 708. 特願2002-301875 758. 特願2003-024347 709. 特願2002-303838 特願2003-024620 759. 710. 特願2002-312131 760. 特願2003-025277 711. 特願2002-320102 761. 特願2003-027647 712. 特願2002-320704 762. 特願2003-027648 713. 特願2002-325909 763. 特願2003-031882 714. 特顧2002-325920 764. 特顧2003-032932 715. 特顧2002-332232 特願2003-038206 765. 716. 特願2002-339344 766. 特願2003-040642 717. 特願2002-339392 767. 特願2003-043961 718. 特願2002-339541 768. 特願2003-050153 719. 特願2002-339551 769. 特願2003-050446 720. 特願2002-341195 770. 特願2003-052520 721. 特願2002-343807 771. 特願2003-052602 722. 特願2002-344279 772. 特顧2003-052613 723. 特願2002-345597 773. 特願2003~052877 724. 特願2002-347401 774. 特願2003-053023 特願2002-348760 725. 775. 特願2003-054182 726. 特願2002-3490 776. 特願2003-054798 727. 特願2002-354594 777. 特願2003-054799 728. 特顧2002-357768 778. 特願2003-054846 特願2002-357900 729. 779. 特願2003-054847 特願2002-358019 730. 780. 特願2003-054848 特願2002-358967 特顯2003-054849 781. 特願2002-360972 732. 特顧2003-055452 782. 特願2002-360975 733. 783. 特願2003-056628 特願2002-368112 734. 784. 特願2003-061426 特願2002-376555 735. 785. 特願2003-063532 736. 特願2002-376774 786. 特願2003-065013 737. 特顧2002-376831 特顧2003-071028 **787.** 738. 特顧2002-379214 特顧2003-072979 788. 739. 特願2002-380624 789. 特願2003-074168 740. 特願2002-381888 特願2003-076107 790. 741. 特願2002-382170 791. 特顧2003-078999 特顧2002-383870 742. 792. 特顯2003-079598 743. 特願2002-521644 793. 特願2-0-0-3-079613 特願2002-532458 744. 794. 特願2003-082466 745. 特願2002-546564 795. 特願2-0:03-083318 746. 特願2002-548185 796. **特願2003-083433** 747. 特願2002-570743 797. 特願2003-083480 748. 特願2003-003450 798. 特願2003-085193 特願2003-012550 749. 799. 特願2003-089026 750. 特願2003-012694 特願2003-090331 800.

目録(9)

801. 特願2003-091446 802. 特願2003-092654 特願2003-093642 803. 特願2003-094272 804. 特願2003-094719 805. 806. 特顧2003-095770 807. 特顧2003-095884 808. 特願2003-095885 809. 特願2003-095886 特願2003-095904 810. 特願2003-097283 811. 特願2003-097327 812. 特願2003-101917 813. 特願2003-104928 814. 815. 特願2003-105362 816. 特願2003-107267 817. 特願2003-107268 特願2003-107647 818. 特願2003-107885 819. 820. 特願2003-109575 821. 特願2003-115750 822. 特願2003-115793 特顧2003-115847 823. 特顧2003-115888 824. 825. 特願2003-116232 特願2003-116895 826. 827. 特願2003-118161 特願2003-118186 828. 829. 特願2003-119749 符願2003-119930 830. 831. 特願2003-120934 832. 特願2003-121233 特願2003-121261 833. 特願2003-121273 834. 835. 特願2003-121780 特顧2003-122245 836. 特願2003-123984 837. 特願2003-124654 838. 839. 特願2003-124655 特願2003-124826 840. 841. 特願2003-124829 842. 特願2003-124833 843. 特願2003-124835 844. 特願2003~125388 特願2003-125403 845. 特願2003-125405 846. 847. 特願2003-127090 特願2003-127093 848. 849. 特願2003-127109 850. 特願2003-127130

•

٠.

851. 特顧2003-127135 852. 特顧2003-127150 853. 特顧2003-128818 特顧2003-128897 854. 855. 特願2003-129347 856. 特願2003-131313 857. 特願2003-132280 858. 特願2003-132605 859. 特願2003-132606 860. 特願2003-135591 861. 特願2003-136445 特願2003-139397 862. 863. 特願2003-140684 特願2003-142303 864. 865. 特願2003-143932 866. 特願2003-145221 867. 特願2003-145390 特顧2003-147820 868. 特願2003-150690 869. 870. 符願2003-153014 871. 特願2003-153015 872. 特願2003-153016 特願2003-153985 873. 特願2003-154009 874. 875. 特顧2003-154841 876. 特顧2003-155397 特願2003-155407 877. 特顧2003-158017 878. 879. 特顧2003-161005 880. 特願2003-164126 881. 特願2003-170051 882. 特願2003-170324 883. 特願2003-170325 884. 特願2003-170326 885. 特願2003-170327 886. 特願2003-170328 887. 特顯2003-170329 特願2003-170330 888. 特願2003-170573 889. 890. 特願2003-171576 891. 特願2003-171619 892. 符顧2003-172898 893. 特顧2003-175819 特顧2003-177298 894. 特願2003-180198 895. 特願2003-182958 896. 特顧2003-192763 897. 898. 特願2003-192775 899. 特願2003-194837 900. 特願2003-197229



目録(10)

特願2003-198340 901. 902. 特願2003-204075 903. 特願2003-205349 904. 特願2003-205710 特願2003-206546 905. 906. 特願2003-207698 907. 特願2003-207771 908. 特願2003-207772 特願2003-207850 909. 910. 特願2003-270049 911. 特願2003-271473 912. 特願2003-272421 913. 特願2003-275055 914. 特願2003-277958 915. 特願2003-279130 特顧2003-283972 916. 917. 特願2003-284055 918. 特顧2003-286640 919. 特願2003-289138 920. 特願2003-293912 921. 特願2003-296474 922. 特願2003-298558 923. 特願2003-299424 特顧2003-303979 924. 925. 特願2003-304452 特願2003-304453 926. 927. 特願2003-305689 特願2003-305844 928. 特願2003-306137 929. 特願2003-307564 930. 931. 特願2003-313014 932. 特願2003-315355 933. 特願2003-318801 特願2003-321497 934. 特願2003-322948 935. 936. 特願2003-324974 937. 特願2003-326510 938. 特願2003-327645 939. 特願2003-327907 940. 特願2003-328600 941. 特願2003-328840 942. 特願2003-330418 943. 特願2003-330569 944. 待願2003-331848 945. 特願2003-332756 特願2003-333798 946. 特願2003-333932 947. 948. 特願2003-334036 949. 特願2003-334083 950. 特願2003-336365

951. 特願2003-338191 952. 特願2003-339542 953. 特願2003-340181 954. 特願2003-342519





認定·付加情報

特許出願の番号 特願2003-040642

受付番号 20308550759

書類名 出願人名義変更届 (一般承継)

担当官 雨宮 正明 7743

作成日 平成16年 3月15日

<認定情報・付加情報> 【提出された物件の記事】

【提出物件名】 委任状 (代理権を証明する書面) 1

出証特2004-3024466



特願2003-040642

出願人履歴情報

識別番号

[592256553]

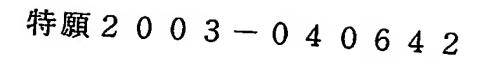
1. 変更年月日 [変更理由]

1996年 7月24日 住所変更

住所氏名

東京都大田区石川町2-3-16-417

谷岡 明彦



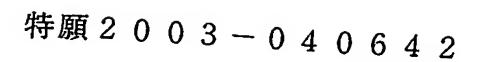


識別番号

[00000679.2]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所 氏 名

1990年 8月28日 新規登録 埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所



出願人履歷情報

識別番号

[302064588]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所 氏 名

2002年11月12日 新規登録 東京都渋谷区広尾1-11-5-1403 株式会社 フューエンス

4/E



特願2003-040642

出願人履歴情報

識別番号

[503359821]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所 氏 名

2003年10月 1日 新規登録 埼玉県和光市広沢2番1号 独立行政法人理化学研究所